

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年8月11日(11.08.2022)



(10) 国際公開番号

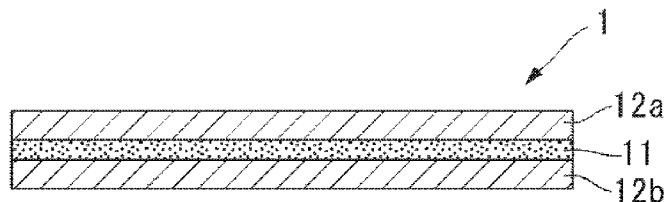
WO 2022/168714 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)
C09J 133/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/002982
- (22) 国際出願日: 2022年1月27日(27.01.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-018436 2021年2月8日(08.02.2021) JP
特願 2021-018437 2021年2月8日(08.02.2021) JP
特願 2021-018438 2021年2月8日(08.02.2021) JP
- (71) 出願人: リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小鯖 翔 (KOSABA Sho); 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 荒井 隆行 (ARAI Takayuki); 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 樫尾 幹広 (KASHIO Mikihiro); 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 早川 裕司, 外 (HAYAKAWA Yuuzi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂六丁目6番1 5号 赤坂ウイングビル4階 特許業務法人 S A N S U I 国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ADHESIVE AGENT, ADHESIVE SHEET, ADHESIVE AGENT PROVIDED WITH ADHESIVE AGENT, AND OPTICAL LAMINATE

(54) 発明の名称: 粘着剤、粘着シート、粘着剤層付き光学フィルム、および光学積層体

[図1]



(57) Abstract: Provided is an adhesive agent that is to be used in optical applications. The adhesive agent contains a modified cyclodextrin having a degree of modification of more than 2.5 but not more than 3.0. The gel fraction of the adhesive agent is 1.0% or more. Such an adhesive agent has excellent durability even at high temperatures.

(57) 要約: 光学用途に用いられる粘着剤であって、前記粘着剤が、2.5超、3.0以下の修飾化度を有する修飾化シクロデキストリンを含有し、前記粘着剤のゲル分率が、1.0%以上である粘着剤を提供する。係る粘着剤は、高温下においても耐久性に優れる。

[続葉有]



WO 2022/168714 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

粘着剤、粘着シート、粘着剤層付き光学フィルム、および光学積層体

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤、粘着シート、粘着剤層付き光学フィルム、および光学積層体に関するものであり、特に、偏光板、位相差板等を貼合するのに好適な粘着剤および粘着シート、並びに、偏光板、位相差板等を備える粘着剤層付き光学フィルムおよび光学積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、各種電子機器の表示体（ディスプレイ）として、液晶ディスプレイ等の画像表示装置が使用されることが多いが、最近では有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）ディスプレイが使用されることも増えてきている。

[0003] 上記のようなディスプレイは、各種の光学部材を積層して製造される。光学部材としては、例えば、偏光板や位相差板等が挙げられ、それらは粘着剤を使用して接着され、積層される。

[0004] 上記粘着剤は、粘着シートの粘着剤層の形態で使用されることがある。光学部材の積層に使用される粘着シートとしては、例えば、特許文献1に開示されているものが挙げられる。この粘着シートの粘着剤層は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）と、シクロデキストリン類（B）とを含有する粘着性組成物から形成されたものとなっている。引用文献1には、上記シクロデキストリン類（B）として、置換度（修飾化度）が0.2～2.5である修飾シクロデキストリンを使用することも開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2015/151224号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述のようなディスプレイは、高温に曝される状況で使用されることがある。例えば、屋外に設置されるディスプレイでは、太陽光に長時間曝されることで、温度が上昇する。また、スマートフォン等のモバイル端末においては、ディスプレイが、プロセッサやバッテリー等の発熱する部材からの熱を受ける。このようにディスプレイが高温に曝された場合、従来の粘着剤では、貼り合わせた部材の浮きや剥がれが生じてしまうという問題があった。

[0007] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、高温下においても耐久性に優れる粘着剤、粘着シート、粘着剤層付き光学フィルム、および光学積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、第1に本発明は、光学用途に用いられる粘着剤であって、前記粘着剤が、2.5超、3.0以下の修飾化度を有する修飾化シクロデキストリンを含有し、前記粘着剤のゲル分率が、1.0%以上であることを特徴とする粘着剤を提供する（発明1）。

[0009] 上記発明（発明1）における粘着剤は、上述した修飾化度を有する修飾化シクロデキストリンを含有するとともに、ゲル分率が上記範囲であることにより、高温環境下に置かれた場合であっても、貼合された部材との間で浮きや剥がれが生じにくく、優れた高温耐久性を示す。

[0010] 上記発明（発明1）において、前記修飾化シクロデキストリンが、修飾化 β -シクロデキストリンおよび修飾化 γ -シクロデキストリンの少なくとも一種であることが好ましい（発明2）。

[0011] 上記発明（発明1, 2）において、前記修飾化シクロデキストリンが、アシル基で修飾されたシクロデキストリンであることが好ましい（発明3）。

[0012] 上記発明（発明1～3）において、前記粘着剤が、（メタ）アクリル酸エステル重合体が架橋剤により架橋されてなる架橋物を含有することが好ましい（発明4）。

[0013] 第2に本発明は、粘着剤層を有する粘着シートであって、前記粘着剤層が、前記粘着剤（発明1～4）からなることを特徴とする粘着シートを提供す

る（発明5）。

[0014] 上記発明（発明5）において、23℃にて引張試験を行ったときの100%モジュラスが、0.15N/mm²以上、1.00N/mm²以下であることが好ましい（発明6）。

[0015] 上記発明（発明5, 6）において、23℃におけるソーダライムガラスに対する粘着力が、1N/25mm以上、60N/25mm以下であることが好ましい（発明7）。

[0016] 第3に本発明は、光学フィルムと、前記光学フィルムの少なくとも片面に積層された、前記粘着シート（発明5～7）の粘着剤層とを備えたことを特徴とする粘着剤層付き光学フィルムを提供する（発明8）。

[0017] 第4に本発明は、第1の光学フィルムと、第2の光学フィルムと、前記第1の光学フィルムおよび前記第2の光学フィルムを互いに貼合する粘着剤層とを備えた光学積層体であって、前記粘着剤層が、前記粘着シート（発明5～7）の粘着剤層であることを特徴とする光学積層体を提供する（発明9）。

発明の効果

[0018] 本発明に係る粘着剤、粘着シート、粘着剤層付き光学フィルム、および光学積層体は、高温下においても耐久性に優れる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の第一、第二および第三の実施形態に係る粘着シートの断面図である。

[図2]本発明の第一の実施形態に係る粘着剤層付き光学フィルムの断面図である。

[図3]本発明の第一の実施形態に係る光学積層体の断面図である。

[図4]本発明の第二および第三の実施形態に係る繰り返し屈曲積層部材の断面図である。

[図5]本発明の第二および第三の実施形態に係る繰り返し屈曲デバイスの断面図である。

[図6]屈曲試験を説明する説明図（側面図）である。

発明を実施するための形態

[0020] <第一の実施形態>

以下、本発明の第一の実施形態について説明する。

[粘着剤]

本発明の一実施形態に係る粘着剤は、光学用途に用いられる粘着剤である。そして、当該粘着剤は、2.5超、3.0以下の修飾化度を有する修飾化シクロデキストリンを含有する。また、当該粘着剤のゲル分率は、1.0%以上である。

[0021] 本実施形態に係る粘着剤は、上述した修飾化度を有する修飾化シクロデキストリンを含有することにより、良好な可塑性を有するものとなる。これにより、本実施形態に係る粘着剤が貼付された部材が、高温環境下において変形（特に収縮）した場合であっても、当該変形に対して本実施形態に係る粘着剤が良好に追随することができる。さらに、本実施形態に係る粘着剤は、上述した修飾化シクロデキストリンを含有するとともに、上述したゲル分率を有することにより、高い凝集力を有するものとなる。これらの結果、本実施形態に係る粘着剤は、高温環境下であっても、貼付された部材からの浮きや剥がれが生じにくくなり、優れた高温耐久性を発揮することができる。

[0022] 本実施形態に係る粘着剤の種類は、上述した修飾化シクロデキストリンを含有するとともに、上述したゲル分率を満たす限り、特に制限されない。例えば、本実施形態に係る粘着剤は、アクリル系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリウレタン系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤等のいずれであってもよい。また、本実施形態に係る粘着剤は、エマルジョン型、溶剤型または無溶剤型のいずれでもよく、架橋タイプまたは非架橋タイプのいずれであってもよい。それらの中でも、粘着物性、光学特性等に優れるアクリル系粘着剤が好ましい。アクリル系粘着剤としては、架橋タイプのものが好ましく、さらには熱架橋タイプのものが好ましい。

[0023] 本実施形態に係る粘着剤は、活性エネルギー線非硬化性のものであっても

よいし、活性エネルギー線硬化性のものであってもよい。本実施形態に係る粘着剤が活性エネルギー線非硬化性である場合、当該粘着剤は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)と、修飾化シクロデキストリン(B)と、架橋剤(C)と、所望によりシランカップリング剤(D)とを含有する粘着性組成物(以下「粘着性組成物P」という場合がある。)を架橋したものであることが好ましい。これにより、本実施形態に係る粘着剤は、(メタ)アクリル酸エステル重合体が架橋剤により架橋されてなる架橋物を含有するものとなり、上述したゲル分率を満たし易いものとなる。なお、本明細書において、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を意味する。他の類似用語も同様である。また、「重合体」には「共重合体」の概念も含まれるものとする。

[0024] 1. 粘着性組成物Pの成分

(1) (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)

本実施形態における(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、架橋剤(C)と反応する反応性基を分子内に有する反応性基含有モノマーを含むことが好ましい。この反応性基含有モノマー由来の反応性基が架橋剤(C)と反応して、架橋構造(三次元網目構造)が形成され、前述したゲル分率をさらに満たし易いものとなる。

[0025] 上記反応性基含有モノマーとしては、分子内に水酸基を有するモノマー(水酸基含有モノマー)、分子内にカルボキシ基を有するモノマー(カルボキシ基含有モノマー)、分子内にアミノ基を有するモノマー(アミノ基含有モノマー)などが好ましく挙げられる。これらの中でも、架橋剤(C)との反応性に優れる水酸基含有モノマーまたはカルボキシ基含有モノマーが好ましい。

[0026] 水酸基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシ

シブチルなどの（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等が挙げられる。中でも、得られる（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）における水酸基の架橋剤（C）との反応性および他の単量体との共重合性の点から、炭素数が1～4のヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが好ましい。具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が好ましく挙げられ、特に、アクリル酸2-ヒドロキシエチルまたはアクリル酸4-ヒドロキシブチルが好ましく挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸が挙げられる。中でも、得られる（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）におけるカルボキシ基の架橋剤（C）との反応性および他の単量体との共重合性の点からアクリル酸が好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] アミノ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸n-ブチルアミノエチル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、このアミノ基含有モノマーからは、後述の窒素原子含有モノマーは除かれる。

[0029] （メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、当該重合体を構成するモノマー単位として、反応性基含有モノマーを、下限値として0.1質量%以上含有することが好ましく、特に1質量%以上含有することが好ましく、さらには3質量%以上含有することが好ましい。また、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、当該重合体を構成するモノマー単位として、反応性基含有モノマーを、上限値として20質量%以下含有することが好ましく、特に10質量%以下含有することが好ましく、さらには6質量%以下含有することが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）がモノマー単位として上記の量で反応性基含有モノマーを含有すると、得られる粘着剤にお

いて良好な架橋構造が形成され、前述したゲル分率を満たし易くなる。

[0030] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A) は、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ) アクリル酸アルキルエステルを含有することも好ましい。これにより、良好な粘着性を発現し易いものとなる。当該(メタ) アクリル酸アルキルエステルが有するアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であってもよい。

[0031] (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、粘着性の観点から、アルキル基の炭素数が1~20の(メタ) アクリル酸アルキルエステルが好ましい。アルキル基の炭素数が1~20の(メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸n-ペンチル、(メタ) アクリル酸n-ヘキシル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸n-デシル、(メタ) アクリル酸n-ドデシル、(メタ) アクリル酸ミリスチル、(メタ) アクリル酸パルミチル、(メタ) アクリル酸ステアリル等が挙げられる。中でも、粘着性をより向上させる観点から、アルキル基の炭素数が4~8の(メタ) アクリル酸エステルが好ましく、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、または(メタ) アクリル酸イソオクチルが特に好ましく、アクリル酸n-ブチルがさらに好ましい。なお、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] (メタ) アクリル酸エステル重合体 (A) は、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ) アクリル酸アルキルエステルを30質量%以上含有することが好ましく、50質量%以上含有することがより好ましく、特に70質量%以上含有することが好ましく、さらには90質量%以上含有することが好ましい。(メタ) アクリル酸アルキルエステルの含有量の下限值が上記であることで、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A) は良好な粘着性を発揮し易いものとなる。一方、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A)

)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを99.9質量%以下含有することが好ましく、特に99質量%以下含有することが好ましく、さらには97質量%以下含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量の上限値が上記であることで、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)中に反応性官能基含有モノマー等のその他のモノマーを所望の量で導入し易いものとなる。

[0033] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、所望により、当該重合体を構成するモノマー単位として、他のモノマーを含有してもよい。かかるモノマーとしては、例えば、分子内に脂環式構造を有するモノマー(脂環式構造含有モノマー)、N-アクリロイルモルホリン、N-ビニル-2-ピロリドン等の非反応性の窒素原子含有モノマー、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル、酢酸ビニル、スチレンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、直鎖状のポリマーであることが好ましい。直鎖状のポリマーであることにより、分子鎖の絡み合いが起こりやすくなり、凝集力の向上が期待でき、より優れた高温耐久性を達成し易くなる。

[0035] また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、溶液重合法によって得られた溶液重合物であることが好ましい。溶液重合物であることにより、高分子量のポリマーが得られやすくなり、凝集力の向上が期待でき、より優れた高温耐久性を達成し易くなる。

[0036] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重合態様は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。

[0037] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)同士の絡み合いを十分なものとして前述したゲル分率と後述の1000%モジュラスを両立し易くする観点から、30万以上であることが好ましく、80万以上であることがより好ましく、特に

160万以上であることが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量は、同様の観点から、300万以下であることが好ましく、特に250万以下であることが好ましく、さらには220万以下であることが好ましい。なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した標準ポリスチレン換算の値である。

[0038] 粘着性組成物Pにおいて、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] (2) 修飾化シクロデキストリン(B)

本実施形態における修飾化シクロデキストリン(B)としては、2.5超、3.0以下の修飾化度で水酸基が他の官能基に置換されたものである限り、特に制限されない。

[0040] 一般的に、シクロデキストリンとしては、グルコース構成単位が5以上のものが知られているが、本実施形態における修飾化シクロデキストリン(B)の骨格となるシクロデキストリンとしては、グルコース構成単位が5であるシクロデキストリンであってもよく、グルコース構成単位が6である α -シクロデキストリンであってもよく、グルコース構成単位が7である β -シクロデキストリンであってもよく、グルコース構成単位が8である γ -シクロデキストリンであってもよい。これらの中でも、本実施形態における修飾化シクロデキストリン(B)は、粘着剤に対してより良好な可塑性を付与し易いとともに、より高い凝集力を達成し易いという観点から、 β -シクロデキストリンが修飾化されたもの(修飾化 β -シクロデキストリン)および γ -シクロデキストリンが修飾化されたもの(修飾化 γ -シクロデキストリン)の少なくとも一種であることが好ましい。

[0041] 本明細書において、修飾化シクロデキストリン(B)における「修飾化」とは、シクロデキストリンの水酸基の少なくとも一部が他の官能基に置換されていることを指す。ここで、他の官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、アセチル基等のアシル基などが挙げられる。

これらの中でも、粘着剤に対して優れた可塑性を付与し易いという観点から、アシル基が好ましく、特にアセチル基が好ましい。

[0042] また、本実施形態における修飾化シクロデキストリン（B）の修飾化度は、上記の通り2.5超であるが、粘着剤に対してより良好な可塑性を付与し易いとともに、より高い凝集力を達成し易いという観点からは、当該修飾化度は、2.7以上であることが好ましく、特に2.8以上であることが好ましい。なお、修飾化シクロデキストリン（B）の修飾化度の上限値は、特に制限されないものの、3.0以下であってよく、特に2.99以下であってよく、さらには2.98以下であってよい。なお、本明細書における修飾化シクロデキストリンの修飾化度とは、グルコース構成単位1個あたりの他の官能基で置換された水酸基数である。そのため、グルコース構成単位1個における3個の水酸基が全て置換されていれば、修飾化度は3.0となる。

[0043] 粘着性組成物Pにおいて、修飾化シクロデキストリン（B）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] 粘着性組成物Pにおける修飾化シクロデキストリン（B）の含有量は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましく、特に7質量部以上であることが好ましく、さらには13質量部以上であることが好ましい。また、粘着性組成物Pにおける修飾化シクロデキストリン（B）の含有量は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）100質量部に対して、50質量部以下であることが好ましく、特に30質量部以下であることが好ましく、さらには20質量部以下であることが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）100質量部に対する修飾化シクロデキストリン（B）の含有量が0.1質量部以上であることで、本実施形態に係る粘着剤が、より良好な可塑性を示すとともに、より高い凝集力を有するものとなる。また、上記含有量が50質量部以下であることで、所望の粘着力を発揮し易いものとなる。

[0045] （3）架橋剤（C）

架橋剤 (C) は、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A) が有する反応性基と反応可能なものであればよい。架橋剤 (C) の例としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アミン系架橋剤、メラミン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、ヒドラジン系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、アンモニウム塩系架橋剤等が挙げられる。これらの中でも、水酸基との反応性の高いイソシアネート系架橋剤およびカルボキシ基との反応性の高いエポキシ系架橋剤の少なくとも一方を使用することが好ましい。特に、(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A) が、当該重合体を構成するモノマーとして、水酸基含有モノマーおよびカルボキシ基含有モノマーの両方を含む場合には、架橋剤 (C) として、イソシアネート系架橋剤およびエポキシ系架橋剤を組み合わせ使用することが好ましい。このように、架橋剤 (C) は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0046] イソシアネート系架橋剤は、少なくともポリイソシアネート化合物を含むものである。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネートなど、及びそれらのビウレット体、イソシアヌレート体、さらにはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油等の低分子活性水素含有化合物との反応物であるアダクト体などが挙げられる。中でも水酸基との反応性の観点から、トリメチロールプロパン変性の芳香族ポリイソシアネート、特にトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネートが好ましい。

[0047] エポキシ系架橋剤としては、例えば、1, 3-ビス (N, N-ジグリシジルアミノメチル) シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジル

—*m*—キシリレンジアミン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6—ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン等が挙げられる。中でもカルボキシ基との反応性の観点から、N, N, N', N'—テトラグリシジル—*m*—キシリレンジアミンが好ましい。

[0048] 粘着性組成物P中における架橋剤(C)の含有量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部に対して、0.001質量部以上であることが好ましく、特に0.01質量部以上であることが好ましく、さらには0.1質量部以上であることが好ましい。また、架橋剤(C)の含有量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、特に1質量部以下であることが好ましく、さらには0.5質量部以下であることが好ましい。架橋剤(C)の含有量が上記範囲であることで、粘着剤のゲル分率を前述した範囲に調整し易くなるとともに、所望の粘着力を達成し易いものとなる。

[0049] (4) シランカップリング剤(D)

粘着性組成物Pは、シランカップリング剤(D)を含有することが好ましい。これにより、被着体がプラスチック部材であっても、ガラス部材であっても、当該被着体との密着性が向上し、優れた高温耐久性を達成し易いものとなる。

[0050] シランカップリング剤(D)としては、分子内にアルコキシシリル基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物であって、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)との相溶性がよいものが好ましい。

[0051] かかるシランカップリング剤(D)としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の重合性不飽和基含有ケイ素化合物、3—グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2—(3, 4—エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ構造を有するケイ素化合物、3—メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3—メルカプトプロピルトリエトキシシラン、

3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン等のメルカプト基含有ケイ素化合物、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基含有ケイ素化合物、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、あるいはこれらの少なくとも1つと、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等のアルキル基含有ケイ素化合物との縮合物などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] 粘着性組成物P中におけるシランカップリング剤の含有量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、特に0.05質量部以上であることが好ましく、さらには0.1質量部以上であることが好ましい。また、当該含有量は、1.2質量部以下であることが好ましく、特に0.8質量部以下であることが好ましく、さらには0.4質量部以下であることが好ましい。

[0053] (5) 各種添加剤

粘着性組成物Pには、所望により、アクリル系粘着剤に通常使用されている各種添加剤、例えば防錆剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、粘着付与剤、酸化防止剤、光安定剤、軟化剤、屈折率調整剤などを添加することができる。なお、後述の重合溶媒や希釈溶媒は、粘着性組成物Pを構成する添加剤に含まれないものとする。

[0054] 2. 粘着性組成物Pの調製

粘着性組成物Pは、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を製造し、得られた(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)と、修飾化シクロデキストリン(B)と、架橋剤(C)とを混合するとともに、所望によりシランカップリング剤(D)、添加剤等を加えることで調製することができる。

[0055] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、重合体を構成するモノマー

の混合物を通常のラジカル重合法で重合することにより製造することができる。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重合は、所望により重合開始剤を使用して、溶液重合法により行うことが好ましい。ただし、本発明はこれに限定されるものではなく、無溶剤にて重合してもよい。重合溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン等が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。

[0056] 重合開始剤としては、アゾ系化合物、有機過酸化物等が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。アゾ系化合物としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2,2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等が挙げられる。

[0057] 有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシビバレート、(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド等が挙げられる。

[0058] なお、上記重合工程において、2-メルカプトエタノール等の連鎖移動剤を配合することにより、得られる重合体の重量平均分子量を調節することができる。

[0059] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が得られたら、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の溶液に、修飾化シクロデキストリン(B)、架

橋剤（C）、ならびに所望により希釈溶剤、シランカップリング剤（D）、添加剤等を添加し、十分に混合することにより、溶剤で希釈された粘着性組成物P（塗布溶液）を得る。なお、上記各成分のいずれかにおいて、固体状のものを用いる場合、あるいは、希釈されていない状態で他の成分と混合した際に析出を生じる場合には、その成分を単独で予め希釈溶媒に溶解もしくは希釈してから、その他の成分と混合してもよい。

[0060] 上記希釈溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤などが用いられる。

[0061] このようにして調製された塗布溶液の濃度・粘度としては、コーティング可能な範囲であればよく、特に制限されず、状況に応じて適宜選定することができる。例えば、粘着性組成物Pの濃度が10～60質量%となるように希釈する。なお、塗布溶液を得るに際して、希釈溶剤等の添加は必要条件ではなく、粘着性組成物Pがコーティング可能な粘度等であれば、希釈溶剤を添加しなくてもよい。この場合、粘着性組成物Pは、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）の重合溶媒をそのまま希釈溶剤とする塗布溶液となる。

[0062] 3. 粘着剤の製造

粘着性組成物Pを架橋することにより、粘着剤が得られる。粘着性組成物Pの架橋は、通常は加熱処理により行うことができる。なお、この加熱処理は、所望の対象物に塗布した粘着性組成物Pの塗膜から希釈溶剤等を揮発させる際の乾燥処理で兼ねることもできる。

[0063] 加熱処理の加熱温度は、50～150℃であることが好ましく、特に70～120℃であることが好ましい。また、加熱時間は、10秒～10分であることが好ましく、特に50秒～2分であることが好ましい。

[0064] 加熱処理後、必要に応じて、常温（例えば、23℃、50%RH）で1～2週間程度の養生期間を設けてもよい。この養生期間が必要な場合は、養生期間経過後、養生期間が不要な場合には、加熱処理終了後、粘着剤が形成される。

[0065] 上記の加熱処理（及び養生）により、架橋剤（C）を介して、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）が架橋され、粘着剤が得られる。

[0066] 4. 粘着剤のゲル分率

本実施形態に係る粘着剤のゲル分率は、1%以上である。これにより、本実施形態に粘着剤が高い凝集力を有するものとなり、前述した修飾化シクロデキストリン（B）を含有することと相まって、高温環境下であっても、貼付された部材からの浮きや剥がれが生じにくくなる。この観点から、上記ゲル分率は、10%以上であることが好ましく、特に30%以上であることが好ましく、さらに60%以上であることが好ましい。なお、本実施形態に係る粘着剤のゲル分率の上限値については特に制限されず、例えば100%以下であってよく、特に90%以下であってよく、さらには80%以下であってよい。なお、上記ゲル分率の測定方法の詳細は、後述する試験例に示す通りである。

[0067] [粘着シート]

本実施形態に係る粘着シートは、上述した粘着剤からなる粘着剤層を有するものである。本実施形態に係る粘着シートの一例としての具体的構成を図1に示す。図1に示すように、一実施形態に係る粘着シート1は、2枚の剥離シート12a、12bと、それら2枚の剥離シート12a、12bの剥離面と接するように当該2枚の剥離シート12a、12bに挟持された粘着剤層11とから構成される。なお、本明細書における剥離シートの剥離面とは、剥離シートにおいて剥離性を有する面をいい、剥離処理を施した面および剥離処理を施さなくても剥離性を示す面のいずれをも含むものである。

[0068] 1. 各部材

(1) 粘着剤層

粘着剤層 11 は、前述した実施形態に係る粘着剤から構成され、好ましくは、粘着性組成物 P を架橋してなる粘着剤から構成される。

[0069] 本実施形態に係る粘着シート 1 における粘着剤層 11 の厚さは、下限値として $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、特に $2 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらには $3 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $4 \mu\text{m}$ 以上であることが最も好ましい。これにより、所望の粘着力を発揮し易くなるとともに、優れた高温耐久性を有し易くなる。

[0070] 一方、上記粘着剤層の厚さの上限値は、 $1000 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、特に $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらには $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $6 \mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。これにより、粘着剤層を薄膜化して、得られる表示体を薄型化し易くなる。なお、本実施形態では、粘着剤層の厚さが上記のように薄くても、高温耐久性に優れたものとなる。

[0071] なお、粘着剤層 11 は単層で形成してもよいし、複数層を積層して形成することもできる。

[0072] (2) 剥離シート

剥離シート 12a, 12b は、粘着シート 1 の使用時まで粘着剤層 11 を保護するものであり、粘着シート 1 (粘着剤層 11) を使用するとき剥離される。本実施形態に係る粘着シート 1 において、剥離シート 12a, 12b の一方または両方は必ずしも必要なものではない。

[0073] 剥離シート 12a, 12b としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢酸ビニルフィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、

ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム等が用いられる。また、これらの架橋フィルムも用いられる。さらに、これらの積層フィルムであってもよい。

[0074] 上記剥離シート12a, 12bの剥離面（特に粘着剤層11と接する面）には、剥離処理が施されていることが好ましい。剥離処理に使用される剥離剤としては、例えば、アルキッド系、シリコン系、フッ素系、不飽和ポリエステル系、ポリオレフィン系、ワックス系の剥離剤が挙げられる。なお、剥離シート12a, 12bのうち、一方の剥離シートを剥離力の大きい重剥離型剥離シートとし、他方の剥離シートを剥離力の小さい軽剥離型剥離シートとすることが好ましい。

[0075] 剥離シート12a, 12bの厚さについては特に制限はないが、通常20～150 μ m程度である。

[0076] 2. 粘着シートの物性

(1) ヘイズ値

本実施形態における粘着剤層11のヘイズ値は、上限値として、20%以下であることが好ましく、特に10%以下であることが好ましく、さらには1%以下であることが好ましい。これにより、本実施形態における粘着剤層11が良好な光透過性を示すものとなり、当該粘着剤層11を用いて構成した光学積層体が所望の性能を発揮し易いものとなる。一方、粘着剤層11のヘイズ値の下限値については特に制限はなく、例えば0.1%以上であってよく、特に0.4%以上であってよい。なお、上記ヘイズ値の測定方法の詳細は、後述する試験例に示す通りである。

[0077] (2) 全光線透過率

本実施形態における粘着剤層11の全光線透過率は、下限値として、70%以上であることが好ましく、特に80%以上であることが好ましく、さらには90%以上であることが好ましい。これにより、本実施形態における粘着剤層11が良好な光透過性を示すものとなり、当該粘着剤層11を用いて構成した光学積層体が所望の性能を発揮し易いものとなる。一方、粘着剤層

11の全光線透過率の上限値については特に制限はなく、例えば100%以下であってよく、特に99%以下であってよく、さらには95%以下であってよい。なお、上記全光線透過率の測定方法の詳細は、後述する試験例に示す通りである。

[0078] (3) 粘着力

本実施形態に係る粘着シート1の23℃における無アルカリガラス板に対する粘着力は、下限値として1N/25mm以上であることが好ましく、特に5N/25mm以上であることが好ましく、さらには9N/25mm以上であることが好ましい。粘着力の下限値が上記であると、被着体に対して十分な密着性を発揮し易くなり、得られる光学積層体の耐久性がより優れたものとなる。なお、一般的に、可塑剤を含有する粘着剤は粘着力が低下し易いものの、前述した修飾化シクロデキストリン(B)を含有する本実施形態における粘着剤は、上記のような高い粘着力を発揮することができる。また、上記粘着力の上限値としては、60N/25mm以下であることが好ましく、40N/25mm以下であることがより好ましく、特に20N/25mm以下であることが好ましく、さらには15N/25mm以下であることが好ましい。粘着力の上限値が上記であると、良好なリワーク性が得られ、貼合ミスが生じた場合であっても、被着体を再利用し易くなる。

[0079] 本実施形態に係る粘着シート1の0℃におけるソーダライムガラス板に対する粘着力は、下限値として1N/25mm以上であることが好ましく、特に5N/25mm以上であることが好ましく、さらには15N/25mm以上であることが好ましい。粘着力の下限値が上記であると、低温下においても被着体に対して十分な密着性を発揮し易くなり、得られる光学積層体の低温耐久性がより優れたものとなる。また、上記粘着力の上限値としては、60N/25mm以下であることが好ましく、40N/25mm以下であることがより好ましく、20N/25mm以下であることが特に好ましい。粘着力の上限値が上記であると、良好なリワーク性が得られ、貼合ミスが生じた場合であっても、被着体を再利用し易くなる。

[0080] 本実施形態に係る粘着シート1の23℃におけるソーダライムガラス板に対する粘着力は、あ下限値として1N/25mm以上であることが好ましく、特に5N/25mm以上であることが好ましく、さらには9N/25mm以上であることが好ましい。粘着力の下限値が上記であると、被着体に対して十分な密着性を発揮し易くなり、得られる光学積層体の耐久性がより優れたものとなる。また、上記粘着力の上限値としては、60N/25mm以下であることが好ましく、40N/25mm以下であることがより好ましく、特に20N/25mm以下であることが好ましく、さらには15N/25mm以下であることが好ましい。粘着力の上限値が上記であると、良好なリワーク性が得られ、貼合ミスが生じた場合であっても、被着体を再利用し易くなる。

[0081] 本実施形態に係る粘着シート1の50℃におけるソーダライムガラス板に対する粘着力は、下限値として1N/25mm以上であることが好ましく、特に5N/25mm以上であることが好ましく、さらには10N/25mm以上であることが好ましい。粘着力の下限値が上記であると、高温下においても被着体に対して十分な密着性を発揮し易くなり、得られる光学積層体の高温耐久性がより優れたものとなる。また、上記粘着力の上限値としては、60N/25mm以下であることが好ましく、40N/25mm以下であることがより好ましく、特に20N/25mm以下であることが好ましく、さらには15N/25mm以下であることが好ましい。粘着力の上限値が上記であると、良好なリワーク性が得られ、貼合ミスが生じた場合であっても、被着体を再利用し易くなる。

[0082] なお、以上の粘着力の測定方法の詳細は、後述する試験例に記載の通りである。

[0083] (4) 1000%モジュラス

本実施形態に係る粘着シート1の23℃にて引張試験を行ったときの1000%モジュラスは、下限値として、0.15N/mm²以上であることが好ましく、0.25N/mm²以上であることがより好ましく、特に0.30N

／mm²以上であることが好ましく、さらには0.35N／25mm²以上であることが好ましい。1000%モジュラスの下限値が上記範囲であることで、粘着シート1を構成する粘着剤層11が貼付された被着体が、加熱されて収縮した場合であっても、粘着剤層11が当該収縮に対抗し易くなる。それにより、粘着剤層11の被着体からの浮きや剥がれを効果的に抑制し易くなる。一方、上記1000%モジュラスの上限値としては、1.00N／mm²以下であることが好ましく、特に0.80N／mm²以下であることが好ましく、さらには0.50N／mm²以下であることが好ましい。1000%モジュラスの上限値が上記範囲であることで、上述の適切な粘着力を発揮し易いものとなる。なお、上記1000%モジュラスの測定方法の詳細は、後述の試験例に示す通りである。

[0084] 3. 粘着シートの製造

粘着シート1の一製造例として、上記粘着性組成物Pを使用した場合について説明する。一方の剥離シート12a（または12b）の剥離面に、粘着性組成物Pの塗布液を塗布し、加熱処理を行って粘着性組成物Pを熱架橋し、塗布層を形成した後、その塗布層に他方の剥離シート12b（または12a）の剥離面を重ね合わせる。養生期間が必要な場合は養生期間をおくことにより、養生期間が不要な場合はそのまま、上記塗布層が粘着剤層11となる。これにより、上記粘着シート1が得られる。加熱処理および養生の条件については、前述した通りである。

[0085] 上記粘着性組成物Pの塗布液を塗布する方法としては、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等を利用することができる。

[0086] [粘着剤層付き光学フィルム]

本発明の一実施形態に係る粘着剤層付き光学フィルムは、光学フィルムと、当該光学フィルムの少なくとも片面に積層された粘着剤層とを備えている。本実施形態に係る光学積層体の具体的構成を図2に示す。図2に示すように、本実施形態に係る粘着剤層付き光学フィルム2は、光学フィルム21と

、光学フィルム21の片面に積層された粘着剤層11と、粘着剤層11における光学フィルム21とは反対側に積層された剥離シート12bとを備えて構成される。この粘着剤層11は、前述した粘着シート1の粘着剤層11であり、剥離シート12bは、前述した粘着シート1の剥離シート12bである。

[0087] 光学フィルム21としては、例えば、偏光板、位相差板、輝度向上フィルム、視野角補償フィルム、コントラスト向上フィルム、液晶ポリマーフィルム、拡散フィルム、半透過反射フィルム、透明導電性フィルム、飛散防止フィルム等が挙げられる。上記の中でも、耐久性の効果の観点から、偏光板および位相差板が好ましい。

[0088] 偏光板としては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）系偏光子の両面に、トリアセチルセルロース（TAC）フィルムを保護膜として貼り合わせたものや、その一方のTACフィルムをシクロオレフィンポリマーのフィルムに変更したもの（COP偏光板）、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに変更したもの、あるいは、PVA系偏光子の片面に、TACフィルムを保護膜として貼り合わせたものなどが挙げられる。TACフィルムは、ケン化処理されものであってもよいし、ケン化処理されていないものであってもよい。

[0089] 上記粘着剤層付き光学フィルム2を製造するには、一例として、前述した粘着シート1の一方の剥離シート12aを剥離して、粘着シート1の露出した粘着剤層11を、光学フィルム21の一方の面に貼合する。

[0090] 本実施形態に係る粘着剤層付き光学フィルム2は、剥離シート12bを剥離して、露出した粘着剤層11を所望の光学フィルムに貼付することにより、使用することができる。

[0091] [光学積層体]

本発明の一実施形態に係る光学積層体の具体的構成を図3に示す。図3に示すように、本実施形態に係る光学積層体3は、第1の光学フィルム21と、第2の光学フィルム31と、それらの間に位置し、第1の光学フィルム2

1 および第2の光学フィルム31を互いに貼合する粘着剤層11とを備えて構成される。この粘着剤層11は、前述した粘着剤層付き光学フィルム2の粘着剤層11（粘着シート1の粘着剤層11）であり、第1の光学フィルム21は、前述した粘着剤層付き光学フィルム2の光学フィルム21である。

[0092] 本実施形態に係る光学積層体3は、表示体そのものであってもよいし、表示体の一部を構成する部材であってもよい。また、これらに限定されるものではなく、表示体以外の光学用途に用いられるものであってもよい。

[0093] 上記表示体としては、例えば、液晶ディスプレイ（LCD）、発光ダイオード（LED）ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）ディスプレイ、電子ペーパー等が挙げられる。当該表示体は、タッチパネルであってもよい。

[0094] 第1の光学フィルム21としては、前述したものが挙げられ、第2の光学フィルム31としても、同様のものが挙げられる。ただし、第1の光学フィルム21が偏光板である場合には、第2の光学フィルム31は、位相差板または表示体モジュール（例えば、液晶（LCD）モジュール、発光ダイオード（LED）モジュール、有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）モジュール等）であることが好ましい。また、第1の光学フィルム21が位相差板である場合には、第2の光学フィルム31は、偏光板または位相差板であることが好ましい。

[0095] 上記光学積層体3を製造するには、一例として、粘着剤層付き光学フィルム2の剥離シート12bを剥離して、露出した粘着剤層11を第2の光学フィルム31に貼付する。また、他の例として、粘着シート1の一方の剥離シート12aを剥離して、粘着シート1の露出した粘着剤層11を、第1の光学フィルム21の一方の面に貼合する。次いで、粘着シート1の粘着剤層11から他方の剥離シート12bを剥離して、粘着シート1の露出した粘着剤層11と第2の光学フィルム31とを貼合して積層体を得る。さらに別の例として、第1の光学フィルム21および第2の光学フィルム31の貼合順序を入れ替えてもよい。

[0096] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

[0097] 例えば、粘着シート1における剥離シート12a, 12bのいずれか一方は省略されてもよい。また、粘着剤層付き光学フィルム2の剥離シート12bは省略されてもよい。

[0098] <第二の実施形態>

次に、本発明の第二の実施形態について説明する。

第二の実施形態に係る発明は、繰り返し屈曲されるデバイス用の粘着シート、ならびに繰り返し屈曲積層部材および繰り返し屈曲デバイスに関するものである。

[0099] 第二の実施形態に係る発明を説明するにあたり、まず、当該発明についての背景技術を説明する。

[0100] 近年、デバイス的一种である、電子機器の表示体（ディスプレイ）として、屈曲可能な屈曲性ディスプレイが提案されている。屈曲性ディスプレイとしては、1回だけ曲面成形するものの他に、繰り返し屈曲させる（折り曲げる）用途の繰り返し屈曲ディスプレイが提案されている。

[0101] 上記のような繰り返し屈曲ディスプレイにおいては、当該屈曲性ディスプレイを構成する一の屈曲可能な部材（屈曲性部材）と、他の屈曲性部材とを粘着シートの粘着剤層によって貼合することが考えられる。しかしながら、繰り返し屈曲ディスプレイに従来の粘着シートを使用すると、繰り返しの屈曲により、屈曲部における粘着剤層と被着体との界面に剥がれが発生するなど、耐久性に問題が生じる。

[0102] ここで、国際公開第2019/026753号は、繰り返し屈曲時における剥がれの発生を抑制すること等を目的とした粘着剤を開示している。

[0103] ところで、スマートフォン等のモバイル端末は、低温環境下においても使用される。例えば、寒冷地で使用されるモバイル端末は、氷点下となるよう

な温度に曝されることもある。低温環境下においては、繰り返し屈曲ディスプレイを構成する粘着剤も冷却され、粘着剤層と被着体との界面に剥がれが特に生じ易くなる。このような耐久性の低下の問題は、低温環境下で繰り返し屈曲ディスプレイを屈曲する場合だけでなく、繰り返し屈曲ディスプレイを一時的に低温環境下に置き、その後、常温環境下で屈曲する場合であっても起こり得る。上述した国際公開第2019/026753号に開示されるような従来の粘着剤では、このような低温環境下における耐久性が十分ではなかった。

[0104] 第二の実施形態に係る発明は、上記のような実状に鑑みてなされたものであり、低温耐久性に優れた粘着シート、繰り返し屈曲積層部材および繰り返し屈曲デバイスを提供することを目的とする。

[0105] 上記目的を達成するために、第1に第二の実施形態に係る発明は、繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための粘着剤層を有する粘着シートであって、前記粘着剤層を構成する粘着剤が、可塑剤を含有し、前記粘着剤層を構成する粘着剤の -25°C における貯蔵弾性率 G' が、 0.01MPa 以上であることを特徴とする粘着シートを提供する（発明1）。

[0106] 上記発明（発明1）に係る粘着シートによれば、粘着剤層を構成する粘着剤が可塑剤を含有するとともに、当該粘着剤の -25°C における貯蔵弾性率 G' が上記範囲であることにより、低温環境下であっても優れた耐久性を有する繰り返し屈曲デバイスを製造することができる。

[0107] 上記発明（発明1）において、前記可塑剤が、修飾化シクロデキストリンおよびクエン酸系可塑剤の少なくとも一種であることが好ましい（発明2）。

[0108] 上記発明（発明2）において、前記修飾化シクロデキストリンの修飾化度が、 2.5 以上、 3.0 以下であることが好ましい（発明3）。

[0109] 上記発明（発明1～3）において、前記粘着剤が、（メタ）アクリル酸エステル重合体が架橋剤により架橋されてなる架橋物を含有することが好まし

い（発明４）。

[0110] 上記発明（発明１～４）において、前記粘着剤層を構成する粘着剤の－２５℃における貯蔵弾性率 G' が、０．２ＭＰa以下であることが好ましい（発明５）。

[0111] 上記発明（発明１～５）において、前記粘着シートが、２枚の剥離シートを備えており、前記粘着剤層が、前記２枚の剥離シートの剥離面と接するように前記剥離シートに挟持されていることが好ましい（発明６）。

[0112] 第２に本発明は、繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材および他の屈曲性部材と、前記一の屈曲性部材と前記他の屈曲性部材とを互いに貼合する粘着剤層とを備えた繰り返し屈曲積層部材であって、前記粘着剤層が、前記粘着シート（発明１～６）の粘着剤層からなることを特徴とする繰り返し屈曲積層部材を提供する（発明７）。

[0113] 第３に本発明は、前記繰り返し屈曲積層部材（発明７）を備えたことを特徴とする繰り返し屈曲デバイスを提供する（発明８）。

[0114] 以上の第二の実施形態に係る発明に係る粘着シート、繰り返し屈曲積層部材および繰り返し屈曲デバイスは、低温耐久性に優れる。

[0115] 以下、本発明の第二の実施形態について説明する。

〔粘着シート〕

本発明の一実施形態に係る粘着シートは、繰り返し屈曲デバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための粘着剤層を有しており、好ましくは、当該粘着剤層の片面または両面に剥離シートを積層してなる。繰り返し屈曲デバイスおよび屈曲性部材については、後述する。

[0116] 本実施形態に係る粘着シートでは、粘着剤層を構成する粘着剤が、可塑剤を含有する。さらに、当該粘着剤の－２５℃における貯蔵弾性率 G' が、０．０１ＭＰa以上である。

[0117] 本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤は、上記の通り可塑剤を含有することにより、低温環境下に置かれた場合であっても、粘着剤層が所望の柔軟性を維持することができる。さらに、当該粘着剤の－２５℃における

貯蔵弾性率 G' が上記範囲であることにより、低温環境下に置かれた場合であっても、粘着剤層が所望の凝集力を維持することができる。これらの効果が相まって、本実施形態に係る粘着シートを用いて製造される繰り返し屈曲デバイスは、低温環境下における屈曲に対する耐久性（以下、単に「低温耐久性」という場合がある。）に優れたものとなる。具体的には、当該粘着剤層によって一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合してなる積層体を低温環境下で繰り返し屈曲させたとき、屈曲部における粘着剤層と被着体との界面に剥がれが発生することを抑制できる。

[0118] なお、本明細書における「低温環境下」の温度とは、例えば 0°C 以下のことを指し、特に -20°C 以下のことを指し、さらには -30°C 以下のことを指すものとする。一方、上記温度の下限値については特に限定されないものの、例えば -80°C 以上のことを指すものとする。

[0119] 上述した低温耐久性をさらに効果的に得る観点からは、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤の -25°C における貯蔵弾性率 G' は、 0.05MPa 以上であることが好ましく、特に 0.07MPa 以上であることが好ましく、さらに 0.08MPa 以上であることが好ましい。また、当該貯蔵弾性率 G' の上限値については、低温での粘着剤の柔軟性低下による耐屈曲性の低下を抑制し易いという観点から、 0.2MPa 以下であることが好ましく、特に 0.14MPa 以下であることが好ましく、さらには 0.09MPa 以下であることが好ましい。

[0120] また、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤の 0°C における貯蔵弾性率 G' は、 0.01MPa 以上であることが好ましく、特に 0.02MPa 以上であることが好ましく、さらには 0.04MPa 以上であることが好ましい。また、当該貯蔵弾性率 G' は、 0.15MPa 以下であることが好ましく、特に 0.1MPa 以下であることが好ましく、さらには 0.08MPa 以下であることが好ましい。 0°C における貯蔵弾性率 G' が上記範囲であることで、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤が、上述した -25°C における貯蔵弾性率 G' を満たし易いものとなる。

[0121] また、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤の23℃における貯蔵弾性率 G' は、0.01MPa以上であることが好ましく、特に0.02MPa以上であることが好ましく、さらには0.03MPa以上であることが好ましい。また、当該貯蔵弾性率 G' は、0.10MPa以下であることが好ましく、特に0.08MPa以下であることが好ましく、さらには0.04MPa以下であることが好ましい。23℃における貯蔵弾性率 G' が上記範囲であることで、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤が、ハンドリング性と常温での耐屈曲性とを良好に両立し易いものとなる。

[0122] また、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤の40℃における貯蔵弾性率 G' は、0.010MPa以上であることが好ましく、特に0.018MPa以上であることが好ましく、さらには0.020MPa以上であることが好ましい。また、当該貯蔵弾性率 G' は、0.08MPa以下であることが好ましく、特に0.06MPa以下であることが好ましく、さらには0.04MPa以下であることが好ましい。40℃における貯蔵弾性率 G' が上記範囲であることで、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤が、高温環境下においても、屈曲に対する優れた耐久性を有し易いものとなる。

[0123] なお、本明細書における上述した各温度の貯蔵弾性率 G' の測定方法の詳細は、後述する試験例に示す通りである。

[0124] 本実施形態に係る粘着シートの一例としての具体的構成を図1に示す。

図1に示すように、一実施形態に係る粘着シート1は、2枚の剥離シート12a、12bと、それら2枚の剥離シート12a、12bの剥離面と接するように当該2枚の剥離シート12a、12bに挟持された粘着剤層11とから構成される。

[0125] 1. 構成要素

1-1. 粘着剤層

粘着剤層11は、可塑剤を含有するとともに、前述した物性を有する粘着剤からなる限り、特に制限されない。例えば、当該粘着剤は、アクリル系粘

着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリウレタン系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤等のいずれであってもよい。また、当該粘着剤は、エマルション型、溶剤型または無溶剤型のいずれでもよく、架橋タイプまたは非架橋タイプのいずれであってもよい。それらの中でも、粘着物性、光学特性等に優れるアクリル系粘着剤が好ましい。アクリル系粘着剤としては、架橋タイプのものが好ましく、さらには熱架橋タイプのものが好ましい。

[0126] また、粘着剤層 11 を構成する粘着剤は、活性エネルギー線非硬化性のものであってもよいし、活性エネルギー線硬化性のものであってもよい。本実施形態における粘着剤が活性エネルギー線非硬化性である場合、当該粘着剤は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)と、可塑剤(B)と、架橋剤(C)と、所望によりシランカップリング剤(D)とを含有する粘着性組成物(以下「粘着性組成物P」という場合がある。)を架橋したものであることが好ましい。これにより、粘着剤層 11 を構成する粘着剤は、(メタ)アクリル酸エステル重合体が架橋剤により架橋されてなる架橋物を含有するものとなる。

[0127] (1) 粘着性組成物Pの成分

(1-1) (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)

本実施形態における(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、架橋剤(C)と反応する反応性基を分子内に有する反応性基含有モノマーを含むことが好ましい。この反応性基含有モノマー由来の反応性基が架橋剤(C)と反応して、架橋構造(三次元網目構造)が形成され、前述した貯蔵弾性率 G' をさらに満たし易いものとなる。

[0128] 上記反応性基含有モノマーの例は、第一の実施形態に係る発明において説明したものと同様のものが挙げられる。特に、水酸基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマーおよびアミノ基含有モノマーの好ましい例も、第一の実施形態に係る発明と同様である。

[0129] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノ

マー単位として、反応性基含有モノマーを、下限値として0.1質量%以上含有することが好ましく、特に1質量%以上含有することが好ましく、さらには1.6質量%以上含有することが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、反応性基含有モノマーを、上限値として20質量%以下含有することが好ましく、10質量%以下含有することがより好ましく、6質量%以下含有することが好ましく、さらには3質量%以下含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)がモノマー単位として上記の量で反応性基含有モノマーを含有すると、得られる粘着剤において良好な架橋構造が形成され、前述した貯蔵弾性率 G' を満たし易くなる。

[0130] 第二の実施形態における(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、第一の実施形態に係る発明と同様に、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含有することも好ましい。その具体例も、第一の実施形態に係る発明と同様である。但し、第二の実施形態においては、粘着性をより向上させる観点から、アルキル基の炭素数が4~10の(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。さらに、低温の貯蔵弾性率をより低く設定し易いという観点を加味すると、アルキル基の炭素数が6~8の(メタ)アクリル酸エステルがより好ましい。例えば、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、または(メタ)アクリル酸イソオクチルが好ましく挙げられる。

[0131] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを80質量%以上含有することが好ましく、90質量%以上含有することがより好ましく、特に94質量%以上含有することが好ましく、さらには97質量%以上含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量の下限值が上記であることで、得られる粘着剤の低温での貯蔵弾性率を低くし易く、かつ、粘着性にも優れたものを得やすくなる。一方、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ)

アクリル酸アルキルエステルを99.9質量%以下含有することが好ましく、特に99.0質量%以下含有することが好ましく、さらには98.4質量%以下含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量の上限値が上記であることで、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)中に反応性官能基含有モノマー等のその他のモノマーを所望の量で導入し易いものとなる。

[0132] 第二の実施形態における(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、第一の実施形態に係る発明と同様に、所望により、当該重合体を構成するモノマー単位として、他のモノマーを含有してもよい。その具体例も、第一の実施形態に係る発明と同様である。

[0133] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、直鎖状のポリマーであることが好ましい。直鎖状のポリマーであることにより、分子鎖の絡み合いが起りやすくなり、凝集力の向上が期待でき、低温での貯蔵弾性率を低く抑制しながら、高温の貯蔵弾性率を高め維持し易くなる。

[0134] また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、溶液重合法によって得られた溶液重合物であることが好ましい。溶液重合物であることにより、高分子量のポリマーが得られやすくなり、凝集力の向上が期待でき、低温での貯蔵弾性率を低く抑制しながら、高温の貯蔵弾性率を高め維持し易くなる。

[0135] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重合態様は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。

[0136] (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)同士の絡み合いを十分なものとして前述したゲル分率を実現し易くする観点から、30万以上であることが好ましく、60万以上であることがより好ましく、特に80万以上であることが好ましく、さらに100万以上であることが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量は、同様の観点から、200万以下であることが好ましく、特に180万以下であることが好ましく、さらには

140万以下であることが好ましい。なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した標準ポリスチレン換算の値である。

[0137] 粘着性組成物Pにおいて、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0138] （1-2）可塑剤（B）

本実施形態における可塑剤（B）は、粘着剤に対して可塑性を付与できるものであれば特に限定されない。例えば、本実施形態における可塑剤（B）は、修飾化シクロデキストリンおよびクエン酸系可塑剤の少なくとも一種であることが好ましい。

[0139] 第二の実施形態における修飾化シクロデキストリンの好ましい態様は、第一の実施形態と同様である。但し、第二の実施形態における修飾化シクロデキストリンは、修飾化度が2.5以上であることが好ましく、特に2.7以上であることが好ましく、さらには2.8以上であることが好ましい。修飾化シクロデキストリンの修飾化度が上記範囲であることで、粘着剤に対してより良好な可塑性を付与し易くなる。上記修飾化度の上限値は特に制限されないものの、3.0以下であってよく、特に2.99以下であってよく、さらには2.98以下であってよい。

[0140] 一方、本実施形態におけるクエン酸系可塑剤の好ましい例としては、クエン酸トリエチル（TEC）、クエン酸トリブチル（TBC）、アセチルクエン酸トリエチル（ATEC）、アセチルクエン酸トリブチル（ATBC）等が挙げられる。これらの中でも、粘着剤に対してより良好な可塑性を付与し易いという観点から、アセチルクエン酸トリブチルが好ましい。

[0141] 粘着性組成物Pにおいて、可塑剤（B）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0142] 粘着性組成物Pにおける可塑剤（B）の含有量は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、特に4質量部以上であ

ることが好ましく、さらには8質量部以上であることが好ましい。また、粘着性組成物Pにおける可塑剤(B)の含有量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部に対して、50質量部以下であることが好ましく、特に30質量部以下であることが好ましく、さらには15質量部以下であることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部に対する可塑剤(B)の含有量が0.1質量部以上であることで、本実施形態に係る粘着剤が、より良好な可塑性を示すものとなる。また、上記含有量が50質量部以下であることで、所望の粘着力を発揮し易いものとなる。

[0143] (1-3) 架橋剤(C)

第二の実施形態における架橋剤(C)の好ましい例は、第一の実施形態と同様である。但し、第二の実施形態においては、粘着性組成物P中における架橋剤(C)の含有量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部に対して、0.001質量部以上であることが好ましく、特に0.01質量部以上であることが好ましく、さらには0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることが最も好ましい。また、架橋剤(C)の含有量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、特に5質量部以下であることが好ましく、さらには1質量部以下であることが好ましい。架橋剤(C)の含有量が上記範囲であることで、所望の粘着力を達成し易いものとなるとともに、前述した貯蔵弾性率 G' を達成し易いものとなる。

[0144] (1-4) シランカップリング剤(D)

第二の実施形態におけるシランカップリング剤(D)の好ましい例は、第一の実施形態と同様である。また、シランカップリング剤(D)の含有量も、第一の実施形態と同様である。

[0145] (1-5) 各種添加剤

第二の実施形態においても第一の実施形態と同様に、粘着性組成物Pに添加剤を含有してもよい。

[0146] (2) 粘着性組成物Pの製造

粘着性組成物Pは、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を製造し、得られた(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)と、可塑剤(B)と、架橋剤(C)とを混合するとともに、所望によりシランカップリング剤(D)、添加剤等を加えることで調製することができる。

[0147] 上記(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、第一の実施形態と同様に製造することができる。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が得られたら、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の溶液に、可塑剤(B)、架橋剤(C)、ならびに所望により希釈溶剤、シランカップリング剤(D)、添加剤等を添加し、十分に混合することにより、溶剤で希釈された粘着性組成物P(塗布溶液)を得る。なお、上記各成分のいずれかにおいて、固体状のものを用いる場合、あるいは、希釈されていない状態で他の成分と混合した際に析出を生じる場合には、その成分を単独で予め希釈溶媒に溶解もしくは希釈してから、その他の成分と混合してもよい。

[0148] なお、上記希釈溶剤の具体例、および、調製された塗布溶液の濃度・粘度、さらに希釈溶剤等の添加の要否については、第一の実施形態と同様である。

[0149] (3) 粘着剤の製造

上記粘着性組成物Pから粘着剤を得る方法は、第一の実施形態と同様である。

[0150] (4) 粘着剤層の物性

本実施形態における粘着剤層11を構成する粘着剤のゲル分率は、10%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましく、特に50%以上であることが好ましく、さらに60%以上であることが好ましい。上記ゲル分率が10%以上であることにより、本実施形態に粘着剤が高い凝集力を有するものとなり、前述した貯蔵弾性率 G' を満たし易いものとなる。なお、本実施形態に係る粘着剤のゲル分率の上限値については特に制限されず、例えば100%以下であってよく、特に90%以下であってよく、さらには80%以下であってよい。なお、上記ゲル分率の測定方法の詳細は、後

述する試験例に示す通りである。

[0151] 本実施形態における粘着剤層11の厚さは、下限値として1 μ m以上であることが好ましく、5 μ m以上であることがより好ましく、特に10 μ m以上であることが好ましく、さらには15 μ m以上であることが好ましく、20 μ m以上であることが最も好ましい。これにより、所望の粘着力を発揮し易くなる。

[0152] 一方、粘着剤層11の厚さの上限値は、1000 μ m以下であることが好ましく、100 μ m以下であることがより好ましく、特に80 μ m以下であることが好ましく、さらには55 μ m以下であることが好ましく、35 μ m以下であることが最も好ましい。これにより、繰り返し屈曲に対する優れた耐久性を達成し易くなる。

[0153] 1-2. 剥離シート

第二の実施形態における剥離シートとしては、第一の実施形態と同様のものを使用することができる。

[0154] 2. 物性

(1) ヘイズ値

本実施形態における粘着剤層11のヘイズ値（通常時のヘイズ値）は、上限値として、20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、特に6%以下であることが好ましく、さらには4%以下であることが好ましい。これにより、本実施形態における粘着剤層11が良好な光透過性を示すものとなり、当該粘着剤層11を用いて構成した繰り返し屈曲デバイスが所望の性能を発揮し易いものとなる。一方、粘着剤層11のヘイズ値（通常時のヘイズ値）の下限値については特に制限はなく、例えば0.1%以上であってよく、特に0.4%以上であってよい。なお、上記通常時のヘイズ値の測定方法の詳細は、後述する試験例に示す通りである。

[0155] また、本実施形態における粘着剤層11を-20℃の環境下に72時間静置した後における粘着剤層11のヘイズ値（-20℃、72時間後のヘイズ値）は、上限値として、20%以下であることが好ましく、10%以下であ

ることがより好ましく、特に6%以下であることが好ましく、さらには4%以下であることが好ましい。これにより、本実施形態における粘着剤層11が、低温条件に置かれた場合であっても、良好な光透過性を示すものとなり、当該粘着剤層11を用いて構成した繰り返し屈曲デバイスが所望の性能を発揮し易いものとなる。一方、粘着剤層11の上記ヘイズ値(−20℃, 72時間後のヘイズ値)の下限値については特に制限はなく、例えば0.1%以上であってよく、特に0.4%以上であってよい。なお、上記ヘイズ値(−20℃, 72時間後のヘイズ値)の測定方法の詳細は、後述する試験例に示す通りである。

[0156] 本実施形態における粘着剤層11の通常時のヘイズ値から、−20℃, 72時間後のヘイズ値を減じて得られる値の絶対値(Δヘイズ)は、10ポイント以下であることが好ましく、特に5ポイント以下であることが好ましく、さらには1ポイント以下であることが好ましい。Δヘイズが10ポイント以下であることにより、本実施形態における粘着剤層11が、常温環境下と低温環境下とで光透過性の差が生じ難いものとなり、当該粘着剤層11を用いて構成した繰り返し屈曲デバイスが所望の性能を発揮し易いものとなる。一方、上記Δヘイズの下限値については特に制限はなく、例えば0ポイント以上であってよい。

[0157] (2) 全光線透過率

本実施形態における粘着剤層11の全光線透過率は、下限値として、70%以上であることが好ましく、特に80%以上であることが好ましく、さらには90%以上であることが好ましい。これにより、本実施形態における粘着剤層11が良好な光透過性を示すものとなり、当該粘着剤層11を用いて構成した繰り返し屈曲デバイスが所望の性能を発揮し易いものとなる。一方、粘着剤層11の全光線透過率の上限値については特に制限はなく、例えば100%以下であってよく、特に99%以下であってよく、さらには95%以下であってよい。なお、上記全光線透過率の測定方法の詳細は、後述する試験例に示す通りである。

[0158] (3) 粘着力

本実施形態に係る粘着シート1の23℃における無アルカリガラス板に対する粘着力は、下限値として0.1N/25mm以上であることが好ましく、特に0.5N/25mm以上であることが好ましく、さらには3N/25mm以上であることが好ましい。粘着力の下限値が上記であると、被着体に対して十分な密着性を発揮し易くなり、得られる繰返し屈曲デバイスの低温耐久性がより優れたものとなる。また、上記粘着力の上限値としては、60N/25mm以下であることが好ましく、40N/25mm以下であることがより好ましく、特に20N/25mm以下であることが好ましく、さらには15N/25mm以下であることが好ましい。粘着力の上限値が上記であると、良好なリワーク性が得られ、貼合ミスが生じた場合であっても、被着体を再利用し易くなる。なお、上記粘着力の測定方法の詳細は、後述する試験例に記載の通りである。

[0159] 3. 粘着シートの製造

第二の実施形態における粘着シートは、第一の実施形態と同様に製造することができる。

[0160] [繰返し屈曲積層部材]

図4に示すように、本実施形態に係る繰返し屈曲積層部材4は、第1の屈曲性部材41（一の屈曲性部材）と、第2の屈曲性部材42（他の屈曲性部材）と、それらの間に位置し、第1の屈曲性部材41および第2の屈曲性部材42を互いに貼合する粘着剤層11とを備えて構成される。

[0161] 上記繰返し屈曲積層部材4における粘着剤層11は、前述した粘着シート1の粘着剤層11である。

[0162] 繰返し屈曲積層部材4は、繰返し屈曲デバイス自体であるか、または繰返し屈曲デバイスの一部を構成する部材である。繰返し屈曲デバイスは、繰返しの屈曲（折り曲げを含む）が可能なディスプレイ（繰返し屈曲ディスプレイ）であることが好ましいが、これに限定されるものではない。かかる繰返し屈曲デバイスとしては、例えば、有機エレクトロルミネッ

センス（有機EL）ディスプレイ、電気泳動方式のディスプレイ（電子ペーパー）、基板としてプラスチック基板（フィルム）を用いた液晶ディスプレイ、フォルダブルディスプレイ等が挙げられ、タッチパネルであってもよい。

[0163] 第1の屈曲性部材41および第2の屈曲性部材42は、繰り返しの屈曲（折り曲げを含む）が可能な部材であり、例えば、カバーフィルム、ガスバリアフィルム、ハードコートフィルム、偏光フィルム（偏光板）、偏光子、位相差フィルム（位相差板）、視野角補償フィルム、輝度向上フィルム、コントラスト向上フィルム、拡散フィルム、半透過反射フィルム、電極フィルム、透明導電性フィルム、金属メッシュフィルム、フレキシブルガラス、フィルムセンサー（タッチセンサーフィルム）、液晶ポリマーフィルム、発光ポリマーフィルム、フィルム状液晶モジュール、有機ELモジュール（有機ELフィルム、有機EL素子）、電子ペーパーモジュール（フィルム状電子ペーパー）、TFT（Thin Film Transistor）基板等が挙げられる。

[0164] 第1の屈曲性部材41および第2の屈曲性部材42の少なくとも一方は、ポリイミドフィルム、または粘着剤層11側にポリイミドフィルムを備えた積層体であってもよい。ポリイミドフィルムは、一般的に粘着剤層との密着性が低いですが、本実施形態における粘着剤層11によれば、ポリイミドフィルムが被着体であっても、優れた低温耐久性が得られる。

[0165] 第1の屈曲性部材41および第2の屈曲性部材42のヤング率は、それぞれ0.1~10GPaであることが好ましく、特に0.5~7GPaであることが好ましく、さらには1.0~5GPaであることが好ましい。第1の屈曲性部材41および第2の屈曲性部材42のヤング率がかかる範囲にあることで、各屈曲性部材について繰り返し屈曲させることが容易になる。

[0166] また、第1の屈曲性部材41および第2の屈曲性部材42のそれぞれは、その中心線で折り曲げた際に、ひび割れや不可逆的な変形なく折り曲げられる角度（屈曲性部材面で形成される鋭角側の折り曲げ角度）が、150°以

下であることが好ましく、 90° 以下であることがより好ましく、 60° 以下であることが特に好ましく、 30° 以下であることがさらに好ましく、 10° 以下であることが最も好ましい。これにより、後述の繰返し屈曲デバイスを容易に得ることができる。

[0167] 第1の屈曲性部材41および第2の屈曲性部材42の厚さは、それぞれ $10\sim 3000\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $25\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらには $50\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。第1の屈曲性部材41および第2の屈曲性部材42の厚さがかかる範囲にあることで、各屈曲性部材について繰返し屈曲させることが容易になる。

[0168] 上記繰返し屈曲積層部材2を製造するには、一例として、粘着シート1の一方の剥離シート12aを剥離して、粘着シート1の露出した粘着剤層11を、第1の屈曲性部材41の一方の面に貼合する。

[0169] その後、粘着シート1の粘着剤層11から他方の剥離シート12bを剥離して、粘着シート1の露出した粘着剤層11と第2の屈曲性部材42とを貼合し、繰返し屈曲積層部材4を得る。また、他の例として、第1の屈曲性部材41および第2の屈曲性部材42の貼合順序を入れ替えてもよい。

[0170] [繰返し屈曲デバイス]

本実施形態に係る繰返し屈曲デバイスは、上記の繰返し屈曲積層部材4を備えたものであり、繰返し屈曲積層部材4のみからなってもよいし、一または複数の繰返し屈曲積層部材4と、他の屈曲性部材とを備えて構成されてもよい。一の繰返し屈曲積層部材4と他の繰返し屈曲積層部材4とを積層するとき、または繰返し屈曲積層部材4と他の屈曲性部材とを積層するときには、前述した粘着シート1の粘着剤層11を介して積層することが好ましい。

[0171] 本実施形態に係る繰返し屈曲デバイスは、粘着剤層が前述した粘着剤からなるため、優れた低温耐久性を有する。

[0172] 本実施形態における一例としての繰返し屈曲デバイスを図5に示す。なお、本発明に係る繰返し屈曲デバイスは、当該繰返し屈曲デバイスに限

定されるものではない。

[0173] 図5に示すように、本実施形態に係る繰り返し屈曲デバイス5は、上から順に、カバーフィルム51と、第1の粘着剤層52と、偏光フィルム53と、第2の粘着剤層54と、タッチセンサーフィルム55と、第3の粘着剤層56と、有機EL素子57と、第4の粘着剤層58と、TFT基板59とを積層して構成される。上記のカバーフィルム51、偏光フィルム53、タッチセンサーフィルム55、有機EL素子57およびTFT基板59は、屈曲性部材に該当する。

[0174] 第1の粘着剤層52、第2の粘着剤層54、第3の粘着剤層56および第4の粘着剤層58の少なくともいずれか1層は、前述した粘着シート1の粘着剤層11である。第1の粘着剤層52、第2の粘着剤層54、第3の粘着剤層56および第4の粘着剤層58のいずれか2層以上が前述した粘着シート1の粘着剤層11であることが好ましく、全ての粘着剤層32, 34, 36, 38が粘着シート1の粘着剤層11であることが最も好ましい。

[0175] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

[0176] 例えば、粘着シート1における剥離シート12a, 12bのいずれか一方または両方は省略されてもよく、また、剥離シート12aおよび/または12bの代わりに所望の屈曲性部材が積層されてもよい。

[0177] <第三の実施形態>

次に、本発明の第三の実施形態について説明する。

第三の実施形態に係る発明は、繰り返し屈曲されるデバイス用の粘着シート、ならびに繰り返し屈曲積層部材および繰り返し屈曲デバイスに関するものである。

[0178] 第三の実施形態に係る発明を説明するにあたり、まず、当該発明についての背景技術を説明する。

- [0179] 第二の実施形態においても説明した通り、近年、繰り返し屈曲ディスプレイが提案されているが、低温環境下においては、繰り返し屈曲ディスプレイを構成する粘着剤も冷却され、粘着剤層と被着体との界面に剥がれが特に生じ易くなる。このような耐久性の低下の問題は、低温環境下で繰り返し屈曲ディスプレイを屈曲する場合だけでなく、繰り返し屈曲ディスプレイを一時的に低温環境下に置き、その後、常温環境下で屈曲する場合であっても起こり得る。
- [0180] また、モバイル端末は、プロセッサやバッテリー等といった発熱する部材からの熱により、高温状態となることもある。この場合は、繰り返し屈曲ディスプレイを構成する粘着剤が加熱され、それにより粘着剤層と被着体との界面の剥がれが生じ易くなる。
- [0181] 前述した国際公開第2019/026753号に開示されるような従来の粘着剤では、低温環境下や高温環境下における耐久性が十分ではなかった。
- [0182] 第三の実施形態に係る発明は、上記のような実状に鑑みてなされたものであり、低温から高温までの幅広い温度環境下における耐久性に優れた粘着シート、繰り返し屈曲積層部材および繰り返し屈曲デバイスを提供することを目的とする。
- [0183] 上記目的を達成するために、第1に本発明は、繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための粘着剤層を有する粘着シートであって、前記粘着剤層を構成する粘着剤の100%モジュラスが、 0.048 N/mm^2 以下であり、前記粘着剤層を構成する粘着剤の引張試験による破断伸度が、650%以上、であり、前記粘着剤層を構成する粘着剤の引張試験による破断応力が、 0.15 N/mm^2 以上であることを特徴とする粘着シートを提供する（発明1）。
- [0184] 上記発明（発明1）に係る粘着シートによれば、粘着剤層が、上述した100%モジュラス、破断伸度および破断応力を示す粘着剤により構成されていることにより、低温、常温および高温の幅広い環境下において、優れた耐久性を有する繰り返し屈曲デバイスを製造することができる。

- [0185] 上記発明（発明1）において、前記粘着剤層を構成する粘着剤が、可塑剤を含有することが好ましい（発明2）。
- [0186] 上記発明（発明2）において、前記可塑剤が、修飾化シクロデキストリンであることが好ましい（発明3）。
- [0187] 上記発明（発明2, 3）において、前記可塑剤の分子量が、1500以上、50,000以下であることが好ましい（発明4）。
- [0188] 上記発明（発明1～4）において、前記粘着剤層を構成する粘着剤が、（メタ）アクリル酸エステル重合体が架橋剤により架橋されてなる架橋物を含有することが好ましい（発明5）。
- [0189] 上記発明（発明1～5）において、前記粘着シートが、2枚の剥離シートを備えており、前記粘着剤層が、前記2枚の剥離シートの剥離面と接するように前記剥離シートに挟持されていることが好ましい（発明6）。
- [0190] 第2に本発明は、繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材および他の屈曲性部材と、前記一の屈曲性部材と前記他の屈曲性部材とを互いに貼合する粘着剤層とを備えた繰り返し屈曲積層部材であって、前記粘着剤層が、前記粘着シート（発明1～6）の粘着剤層からなることを特徴とする繰り返し屈曲積層部材を提供する（発明7）。
- [0191] 第3に本発明は、前記繰り返し屈曲積層部材（発明7）を備えたことを特徴とする繰り返し屈曲デバイスを提供する（発明8）。
- [0192] 第三の実施形態に係る発明に係る粘着シート、繰り返し屈曲積層部材および繰り返し屈曲デバイスは、低温から高温までの幅広い温度環境下において、耐久性に優れる。
- [0193] 以下、本発明の第三の実施形態について説明する。

[粘着シート]

本発明の一実施形態に係る粘着シートは、繰り返し屈曲デバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための粘着剤層を有しており、好ましくは、当該粘着剤層の片面または両面に剥離シートを積層してなる。繰り返し屈曲デバイスおよび屈曲性部材については、後述する。

- [0194] 本実施形態に係る粘着シートでは、粘着剤層を構成する粘着剤の100%モジュラスが、 0.048 N/mm^2 以下であり、粘着剤層を構成する粘着剤の引張試験による破断伸度が、650%以上であり、粘着剤層を構成する粘着剤の引張試験による破断応力が、 0.15 N/mm^2 以上である。
- [0195] これらの物性を示す粘着剤は、 23°C といった常温環境下において、所望の柔軟性と所望の凝集力とを良好に両立することができる。これらの効果が相まって、本実施形態に係る粘着シートを用いて製造される繰り返し屈曲デバイスは、低温から高温までの環境下における繰り返し屈曲に対する耐久性に優れたものとなる。すなわち、本実施形態における粘着剤層によって一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合してなる積層体を低温から高温までの環境下で繰り返し屈曲させた場合に、屈曲部における粘着剤層と被着体との界面に剥がれが発生し難いものとなる。
- [0196] なお、本明細書における「高温環境下」の温度とは、例えば 60°C 以上のことを指し、特に 70°C 以上のことを指し、さらには 80°C 以上のことを指すものとする。一方、上記温度の上限値については特に限定されないものの、例えば 180°C 以下のことを指すものとする。
- [0197] 低温から常温の耐久性をさらに効果的に得る観点からは、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤の100%モジュラスは、 0.046 N/mm^2 以下であることが好ましく、特に 0.044 N/mm^2 以下であることが好ましく、さらには 0.015 N/mm^2 以下であることが好ましい。なお、当該100%モジュラスの下限値については、特に限定されないものの、 0.001 N/mm^2 以上であることが好ましく、特に 0.005 N/mm^2 以上であることが好ましく、さらには 0.008 N/mm^2 以上であることが好ましい。
- [0198] また、常温から低温の耐久性をさらに効果的に得る観点からは、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤の破断伸度は、750%以上であることが好ましく、特に800%以上であることが好ましく、さらには850%以上であることが好ましい。また、当該破断伸度の上限値については、特に

限定されないものの、10000%以下であることが好ましく、特に6000%以下であることが好ましく、さらには2000%以下であることが好ましい。

[0199] また、高温の耐久性の観点からは、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤の破断応力は、 0.20 N/mm^2 以上であることが好ましく、特に 0.22 N/mm^2 以上であることが好ましく、さらには 0.55 N/mm^2 以上であることが好ましい。なお、当該破断応力の上限值については、特に限定されないものの、 5.00 N/mm^2 以下であることが好ましく、特に 2.00 N/mm^2 以下であることが好ましく、さらには 1.00 N/mm^2 以下であることが好ましい。

[0200] 本実施形態に係る粘着シートでは、粘着剤層を構成する粘着剤の500%モジュラスが、 0.008 N/mm^2 以上であることが好ましく、特に 0.010 N/mm^2 以上であることが好ましく、さらには 0.020 N/mm^2 以上であることが好ましい。また、当該500%モジュラスは、 0.30 N/mm^2 以下であることが好ましく、特に 0.27 N/mm^2 以下であることが好ましく、さらには 0.22 N/mm^2 以下であることが好ましい。粘着剤の500%モジュラスが上記範囲であることで、上述した100%モジュラス、破断伸度および破断応力を満たし易いものとなる。

[0201] また、本実施形態に係る粘着シートでは、粘着剤層を構成する粘着剤の1000%モジュラスが、 0.10 N/mm^2 以上であることが好ましく、特に 0.15 N/mm^2 以上であることが好ましく、さらには 0.20 N/mm^2 以上であることが好ましい。また、当該1000%モジュラスは、 1.00 N/mm^2 以下であることが好ましく、特に 0.80 N/mm^2 以下であることが好ましく、さらには 0.60 N/mm^2 以下であることが好ましい。粘着剤の1000%モジュラスが上記範囲であることで、上述した100%モジュラス、破断伸度および破断応力を満たし易いものとなる。

[0202] また、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤の -20°C における貯蔵弾性率 G' は、 0.01 MPa 以上であることが好ましく、特に 0.0

4 MPa以上であることが好ましく、さらには0.06 MPa以上であることが好ましい。また、当該貯蔵弾性率 G' は、1.0 MPa以下であることが好ましく、特に0.3 MPa以下であることが好ましく、さらには0.15 MPa以下であることが好ましく、0.11 MPa以下であることが最も好ましい。−20℃における貯蔵弾性率 G' が上記範囲であることで、常温から低温の耐久性がより優れたものとなる。

[0203] また、本実施形態における粘着剤層を構成する粘着剤の23℃における貯蔵弾性率 G' は、0.001 MPa以上であることが好ましく、特に0.01 MPa以上であることが好ましく、さらには0.03 MPa以上であることが好ましい。また、当該貯蔵弾性率 G' は、0.20 MPa以下であることが好ましく、特に0.10 MPa以下であることが好ましく、さらには0.08 MPa以下であることが好ましい。23℃における貯蔵弾性率 G' が上記範囲であることで、上述した100%モジュラス、破断伸度および破断応力を満たし易いものとなるとともに、ハンドリング性と常温での耐屈曲性とを良好に両立し易いものとなる。

[0204] なお、本明細書における上述したモジュラス、破断伸度、破断応力および貯蔵弾性率 G' の測定方法の詳細は、それぞれ後述する試験例に示す通りである。

[0205] 本実施形態に係る粘着シートの一例としての具体的構成を図1に示す。

図1に示すように、一実施形態に係る粘着シート1は、2枚の剥離シート12a、12bと、それら2枚の剥離シート12a、12bの剥離面と接するように当該2枚の剥離シート12a、12bに挟持された粘着剤層11とから構成される。

[0206] 1. 構成要素

1-1. 粘着剤層

粘着剤層11は、前述した100%モジュラス、破断伸度および破断応力を示す粘着剤からなる限り、特に制限されない。当該粘着剤の例としては、第二の実施形態と同様のものを使用することができる。特に、第三の実施形

態に係る粘着剤は、第二の実施形態と同様に、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）と、可塑剤（B）と、架橋剤（C）と、所望によりシランカップリング剤（D）とを含有する粘着性組成物（以下「粘着性組成物P」という場合がある。）を架橋したものであることが好ましい。

[0207] （1）粘着性組成物Pの成分

（1-1）（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）

本実施形態における（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、当該重合体を構成するモノマー単位として、架橋剤（C）と反応する反応性基を分子内に有する反応性基含有モノマーを含むことが好ましい。この反応性基含有モノマー由来の反応性基が架橋剤（C）と反応して、架橋構造（三次元網目構造）が形成され、前述した100%モジュラス、破断伸度および破断応力を満たし易いものとなる。

[0208] 上記反応性基含有モノマーの例は、第一の実施形態に係る発明において説明したものと同様のものが挙げられる。特に、水酸基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマーおよびアミノ基含有モノマーの好ましい例も、第一の実施形態に係る発明と同様である。

[0209] （メタ）アクリル酸エステル重合体（A）中における、当該重合体を構成するモノマー単位としての反応性基含有モノマーの好ましい含有量は、第二の実施形態と同様である。但し、第三の実施形態においては、前述した100%モジュラス、破断伸度および破断応力を満たし易いという観点から、前述した範囲であることが好ましい。

[0210] 第三の実施形態における（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、第一の実施形態に係る発明と同様に、当該重合体を構成するモノマー単位として、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有することも好ましい。その具体例も、第一の実施形態に係る発明と同様である。但し、第三の実施形態においては、粘着性をより向上させる観点から、アルキル基の炭素数が4～10の（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。さらに、100%モジュラスを低くし、低温の貯蔵弾性率をより低く設定し易いという観点を加味する

と、アルキル基の炭素数が6～8の（メタ）アクリル酸エステルがより好ましい。例えば、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、または（メタ）アクリル酸イソオクチルが好ましく挙げられる。なお、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0211] 第三の実施形態における（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）中における、当該重合体を構成するモノマー単位としての（メタ）アクリル酸アルキルエステルの好ましい含有量は、第二の実施形態と同様である。但し、第三の実施形態においては、当該含有量の上限値については、得られる粘着剤の100%モジュラスを低下させやすくなり、また、低温での貯蔵弾性率を低くし易く、かつ、粘着性にも優れたものを得やすくなるという観点から、前述した範囲であることが好ましい。

[0212] 第三の実施形態における（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、第一の実施形態に係る発明と同様に、所望により、当該重合体を構成するモノマー単位として、他のモノマーを含有してもよい。その具体例も、第一の実施形態に係る発明と同様である。

[0213] （メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、直鎖状のポリマーであることが好ましい。直鎖状のポリマーであることにより、分子鎖の絡み合いが起こりやすくなり、凝集力の向上が期待でき、100%モジュラスが低く、かつ、破断伸度が大きい粘着剤を得やすくなる。

[0214] また、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、溶液重合法によって得られた溶液重合物であることが好ましい。溶液重合物であることにより、高分子量のポリマーが得られやすくなり、凝集力の向上が期待でき、100%モジュラスが低く、かつ、破断伸度が大きい粘着剤を得やすくなる。

[0215] （メタ）アクリル酸エステル重合体（A）の重合態様は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。

[0216] 第三の実施形態における（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）の重量平均分子量の好ましい範囲は、第二の実施形態と同様である。

[0217] 粘着性組成物Pにおいて、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）は、

1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0218] (1-2) 可塑剤 (B)

本実施形態における可塑剤 (B) は、粘着剤に対して可塑性を付与できるものであれば特に限定されない。例えば、本実施形態における可塑剤 (B) は、修飾化シクロデキストリンであることが好ましい。

[0219] 第三の実施形態における修飾化シクロデキストリンの好ましい態様は、第二の実施形態と同様である。

[0220] 可塑剤 (B) の分子量は、粘着剤からの可塑剤 (B) のブリードアウトを抑制し、それにより粘着力の低下を抑制し易くする観点から、1500以上であることが好ましく、特に1600以上であることが好ましく、さらには1700以上であることが好ましい。また、可塑剤 (B) の分子量は、粘着剤樹脂への溶解性という観点から、50,000以下であることが好ましく、特に10,000以下であることが好ましく、さらには5,000以下であることが好ましい。

[0221] 粘着性組成物 P において、可塑剤 (B) は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0222] 粘着性組成物 P における可塑剤 (B) の含有量は、破断応力を高く保ちながら、100%モジュラスを低く抑える観点から、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) 100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、特に2質量部以上であることが好ましく、さらには5質量部以上であることが好ましい。また、粘着性組成物 P における可塑剤 (B) の含有量は、ゲル分率の低下を抑制し、かつ、破断応力を高めに保つ観点から、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) 100質量部に対して、50質量部以下であることが好ましく、特に30質量部以下であることが好ましく、さらには15質量部以下であることが好ましく、高温耐久性をさらに優れたものとする観点を加味すると、8質量部以下であることが最も好ましい。

[0223] (1-3) 架橋剤 (C)

第三の実施形態における架橋剤（C）の好ましい例は、第一の実施形態と同様である。但し、第三の実施形態においては、粘着性組成物P中における架橋剤（C）の含有量は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）100質量部に対して、0.001質量部以上であることが好ましく、特に0.01質量部以上であることが好ましく、さらには0.1質量部以上であることが好ましい。また、架橋剤（C）の含有量は、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、特に5質量部以下であることが好ましく、さらには1質量部以下であることが好ましい。架橋剤（C）の含有量が上記範囲であることで、所望の粘着力を達成し易いものとなるとともに、前述した貯蔵弾性率G'を達成し易いものとなる。

[0224] (1-4) シランカップリング剤（D）

第三の実施形態におけるシランカップリング剤（D）の好ましい例は、第一の実施形態と同様である。また、シランカップリング剤（D）の含有量も、第一の実施形態と同様である。

[0225] (1-5) 各種添加剤

第三の実施形態においても第一の実施形態と同様に、粘着性組成物Pに添加剤を含有してもよい。

[0226] (2) 粘着性組成物Pの製造

第三の実施形態に係る粘着性組成物Pは、第二の実施形態と同様に調製することができる。

[0227] (3) 粘着剤の製造

上記粘着性組成物Pから粘着剤を得る方法は、第一の実施形態と同様である。

[0228] (4) 粘着剤層の物性

本実施形態における粘着剤層11を構成する粘着剤のゲル分率は、10%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましく、特に50%以上であることが好ましく、さらに60%以上であることが好ましく、

84%以上であることが最も好ましい。上記ゲル分率が10%以上であることにより、本実施形態に粘着剤が高い凝集力を有するものとなり、高温耐久性に優れたものとし易い。なお、本実施形態に係る粘着剤のゲル分率の上限值については特に制限されず、例えば100%以下であってよく、特に95%以下であってよく、さらには90%以下であってよい。なお、上記ゲル分率の測定方法の詳細は、後述する試験例に示す通りである。

[0229] 本実施形態における粘着剤層11の厚さは、下限値として2 μ m以上であることが好ましく、5 μ m以上であることがより好ましく、特に10 μ m以上であることが好ましく、さらには15 μ m以上であることが好ましく、20 μ m以上であることが最も好ましい。これにより、所望の粘着力を発揮し易くなる。

[0230] 一方、粘着剤層11の厚さの上限值は、1000 μ m以下であることが好ましく、100 μ m以下であることがより好ましく、特に60 μ m以下であることが好ましく、さらには40 μ m以下であることが好ましく、30 μ m以下であることが最も好ましい。これにより、繰り返し屈曲に対する優れた耐久性を達成し易くなる。

[0231] 1-2. 剥離シート

第二の実施形態における剥離シートとしては、第一の実施形態と同様のものを使用することができる。

[0232] 2. 物性

(1) ヘイズ値

第三の実施形態における粘着剤層11のヘイズ値（通常時のヘイズ値）の好ましい範囲は、第二の実施形態と同様である。

[0233] また、本実施形態における粘着剤層11を-40℃の環境下に72時間静置した後における粘着剤層11のヘイズ値（-40℃、72時間後のヘイズ値）は、上限値として、20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、特に6%以下であることが好ましく、さらには4%以下であることが好ましい。これにより、本実施形態における粘着剤層11

が、低温条件に置かれた場合であっても、良好な光透過性を示すものとなり、当該粘着剤層 11 を用いて構成した繰り返し屈曲デバイスが所望の性能を発揮し易いものとなる。一方、粘着剤層 11 の上記ヘイズ値（−40℃、72 時間後のヘイズ値）の下限値については特に制限はなく、例えば 0.1% 以上であってよく、特に 0.4% 以上であってよい。なお、上記ヘイズ値（−40℃、72 時間後のヘイズ値）の測定方法の詳細は、後述する試験例に示す通りである。

[0234] (2) 全光線透過率

第三の実施形態における粘着剤層 11 の全光線透過率の好ましい範囲は、第二の実施形態と同様である。

[0235] (3) 粘着力

第三の実施形態における粘着シート 1 の 23℃における無アルカリガラス板に対する粘着力の好ましい範囲は、第二の実施形態と同様である。

[0236] 3. 粘着シートの製造

第三の実施形態における粘着シートは、第一の実施形態と同様に製造することができる。

[0237] [繰り返し屈曲積層部材]

第三の実施形態に係る繰り返し屈曲積層部材の好ましい態様は、第二の実施形態と同様である。

[0238] [繰り返し屈曲デバイス]

第三の実施形態に係る繰り返し屈曲デバイスの好ましい態様は、第二の実施形態と同様である。

[0239] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

[0240] 例えば、粘着シート 1 における剥離シート 12a, 12b のいずれか一方または両方は省略されてもよく、また、剥離シート 12a および／または 1

2 bの替わりに所望の屈曲性部材が積層されてもよい。

実施例

[0241] 以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0242] <第一の実施形態に係る実施例>

[調製例 1 - 1]

β -シクロデキストリン（ナカライテスク社製）1.8 g および触媒としての p -トルエンスルホン酸 1 水和物 47 mg を、溶媒としての酢酸イソプロピル 8.5 ml に添加し、70°C で 16 時間反応させた。反応溶液を減圧留去し、得られた固体を 10 質量%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、クロロホルムにて抽出し、アセトンにより再結晶させて、白色固体のアセチル化 β -シクロデキストリン 2.5 g を得た。

[0243] 得られたアセチル化 β -シクロデキストリンの一部を重クロロホルムに溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ （日本電子社製、製品名「核磁気共鳴装置 JNM-LA400/WB」）で分析した。分析の結果、 $^1\text{H-NMR}$ チャートの 5.1 ppm 付近のグルコース環の一位の炭素についてのプロトン由来のピークと、2.1 ppm 付近のアセチル基由来のピークとの積分比より、修飾化度は 2.98 と算出された。

[0244] [調製例 1 - 2]

γ -シクロデキストリン（ナカライテスク社製）2 g および触媒としての p -トルエンスルホン酸 1 水和物 47 mg を、溶媒としての酢酸イソプロピル 8.5 ml に添加し、70°C で 16 時間反応させた。反応溶液を減圧留去し、得られた固体を 10 質量%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、クロロホルムにて抽出し、アセトンにより再結晶させて、白色固体のアセチル化 γ -シクロデキストリン 2.5 g を得た。

[0245] 得られたアセチル化 γ -シクロデキストリンの一部を重クロロホルムに溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ （日本電子社製、製品名「核磁気共鳴装置 JNM-LA400/WB」）で分析した。分析の結果、 $^1\text{H-NMR}$ チャートの 5.1 ppm

m付近のグルコース環の一位の炭素についてのプロトン由来のピークと、2.1 ppm付近のアセチル基由来のピークとの積分比より、修飾化度は2.97と算出された。

[0246] [実施例1-1]

1. (メタ) アクリル酸エステル重合体の調製

アクリル酸n-ブチル95質量部、アクリル酸4質量部およびアクリル酸2-ヒドロキシエチル1質量部を溶液重合法により共重合させて、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を調製した。この(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の分子量を後述する方法で測定したところ、重量平均分子量(Mw)200万であった。

[0247] 2. 粘着性組成物の調製

上記工程1で得られた(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部(固形分換算値;以下同じ)と、修飾化シクロデキストリン(B)としての調製例1-1で作製したアセチル化 γ -シクロデキストリン(修飾化度:2.97)18.0質量部と、架橋剤(C)としてのトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート(イソシアネート系架橋剤, トーヨーケム社製, 製品名「BHS8515」)0.27質量部と、架橋剤(C)としてのエポキシ系架橋剤(東洋インキ社製, 製品名「BXX5983TF」)0.02質量部と、シランカップリング剤(D)としての3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.10質量部とを混合し、十分に攪拌して、メチルエチルケトンで希釈することにより、粘着性組成物Pの塗布溶液を得た。

[0248] 3. 粘着剤層の形成

上記工程2で得られた粘着性組成物Pの塗布溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面をシリコン系剥離剤で剥離処理した重剥離型剥離シート(リンテック社製, 製品名「SP-PET752150」)の剥離処理面に、ナイフコーターで塗布したのち、90°Cで1分間加熱処理して、厚さ5 μ mの粘着剤層を形成した。続いて、当該粘着剤層における重剥離型剥

離シートとは反対側の面に、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面をシリコン系剥離剤で剥離処理した軽剥離型剥離シート（リンテック社製、製品名「SP-PET381130」）の剥離処理面を貼合した。これにより、重剥離型剥離シート／粘着剤層（厚さ：5 μm）／軽剥離型剥離シートの構成からなる粘着シートを製造した。

[0249] ここで、前述した重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて以下の条件で測定（GPC測定）した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

<測定条件>

- ・測定装置：東ソー社製，HLC-8320
- ・GPCカラム（以下の順に通過）：東ソー社製
TSK gel super H-H
TSK gel super HM-H
TSK gel super H2000
- ・測定溶媒：テトラヒドロフラン
- ・測定温度：40℃

[0250] また、上記粘着剤層の厚さは、JIS K7130に準拠し、定圧厚さ測定器（テクロック社製、製品名「PG-02」）を使用して測定した値である。

[0251] [実施例1-2～1-4，比較例1-1～1-4]

（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）の組成および重量平均分子量、修飾化シクロデキストリン（B）の種類および配合量、架橋剤（C）の種類および配合量、ならびにシランカップリング剤（D）の配合量を表1に示すように変更する以外、実施例1-1と同様にして粘着シートを製造した。

[0252] [試験例1-1]（ゲル分率の測定）

実施例および比較例で得られた粘着シートを80mm×80mmのサイズに裁断して、その粘着剤層をポリエステル製メッシュ（メッシュサイズ200）に包み、その質量を精密天秤にて秤量し、上記メッシュ単独の質量を差

し引くことにより、粘着剤のみの質量を算出した。このときの質量をM1とする。

[0253] 次に、上記ポリエステル製メッシュに包まれた粘着剤を、室温下（23℃）で酢酸エチルに24時間浸漬させた。その後粘着剤を取り出し、温度23℃、相対湿度50%の環境下で、24時間風乾させ、さらに80℃のオーブン中にて12時間乾燥させた。乾燥後、その質量を精密天秤にて秤量し、上記メッシュ単独の質量を差し引くことにより、粘着剤のみの質量を算出した。このときの質量をM2とする。粘着剤のゲル分率（%）を、 $(M2/M1) \times 100$ の計算により算出した。その結果を表2に示す。

[0254] 〔試験例1-2〕（粘着力の測定）

実施例および比較例で得られた粘着シートから軽剥離型剥離シートを剥離し、露出した粘着剤層を、易接着層を有するポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東洋紡社製、製品名「PET A4300」、厚さ：100 μ m）の易接着層に貼合し、重剥離型剥離シート／粘着剤層／PETフィルムの積層体を得た。得られた積層体を25mm幅、100mm長に裁断し、これをサンプルとした。

[0255] 23℃、50%RHの環境下にて、上記サンプルから重剥離型剥離シートを剥離し、露出した粘着剤層を、無アルカリガラス板（コーニング社製、製品名「イーグルXG」）に貼付したのち、栗原製作所社製オートクレーブにて0.5MPa、50℃で、20分加圧した。その後、23℃、50%RHの条件下で24時間放置した。その後、引張試験機（オリエンテック社製、製品名「テンシロン」）を用い、23℃、50%RHの条件下で、剥離速度300mm/min、剥離角度180度の条件で粘着力（N/25mm）を測定した。ここに記載した以外の条件はJIS Z0237:2009に準拠して、測定を行った。結果を、対無アルカリガラス板の粘着力（測定温度：23℃）として表2に示す。

[0256] また、上記サンプルを貼付する対象を、無アルカリガラス板からソーダライムガラス板（日本板硝子社製、製品名「ソーダライムガラス」）に変更す

るとともに、引張試験機を用いて剥離する際の温度条件を、0℃、23℃または50℃に変更した以外、上記と同様に粘着力(N/25mm)を測定した。それらの結果も、対ソーダライムガラス板の粘着力(測定温度:0℃、23℃または50℃)として表2に示す。

[0257] [試験例1-3] (ヘイズ値および全光線透過率の測定)

実施例および比較例で得られた粘着シートの粘着剤層について、ヘイズ値(%)および全光線透過率(%)をヘイズメーター(日本電色工業社製、製品名「NDH5000」)を用いて測定した。その結果を表2に示す。

[0258] [試験例1-4] (1000%モジュラスの測定)

実施例および比較例で得られた粘着シートの粘着剤層を複数層積層し、合計厚さ600μmとした後、10mm幅×75mm長のサンプルを切り出した。サンプル測定部位が10mm幅×20mm長(伸長方向)になるように上記サンプルを引張試験機(島津製作所社製、製品名「オートグラフ」)にセットし、23℃、50%RHの環境下で当該引張試験機を用いて引張速度200mm/分で伸長させ、伸び率が1000%となる応力値を1000%モジュラス(N/mm²)として測定した。結果を表2に示す。

[0259] [試験例1-5] (高温耐久性の評価)

実施例および比較例で得られた粘着シートから軽剥離型剥離シートを剥離し、露出した粘着剤層を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東レ社製、製品名「ルミラー#38-U48」,厚さ:38μm)に貼合した。その後、長さ30.5cm×幅22.5cmの大きさに裁断した。

[0260] 次いで、上記積層体から重剥離型剥離シートを剥離し、露出した粘着剤層を無アルカリガラス(コーニング社製、製品名「イーグルXG」)に貼付したのち、栗原製作所製オートクレーブにて0.5MPa、50℃で、20分加圧し、これを評価サンプルとした。

[0261] 上記評価サンプルを、80℃、Dry(湿度制御なし)、500時間の耐久条件に投入し、その後、デジタル光学顕微鏡を用いて、評価サンプルの長軸方向の端部における浮き、剥がれおよび発泡の有無を確認した。そして、

以下の評価基準により高温耐久性を評価した。結果を表2に示す。

◎：浮き、剥がれおよび発泡が確認されなかった。

○：端部における浮き、剥がれおよび発泡が確認されたものの、それらの最大サイズは1mm未満であった。

△：端部における浮き、剥がれおよび発泡が確認されたものの、それらの最大サイズは5mm未満であった。

×：端部において、5mmを超える浮き、剥がれおよび発泡が確認された。

[0262] さらに、粘着剤層を貼付する対象を、上記PETフィルムから、シクロオレフィンポリマー（COP）フィルム（日本ゼオン社製、製品名「Zeon or Film ZF-16」、厚さ：100 μ m）に変更した以外は、上記と同様に高温耐久性を評価した。その結果も表2に示す。なお、上記COPフィルムは、高温環境下に置かれた場合の収縮性が、PETフィルムよりも低いという特性を有する。

[0263] なお、表1に記載の略号等の詳細は以下の通りである。

[（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）]

BA：アクリル酸n-ブチル

AA：アクリル酸

HEA：アクリル酸2-ヒドロキシエチル

4HBA：アクリル酸4-ヒドロキシブチル

[修飾化シクロデキストリン（B）]

Ac β CD：調製例1-1で作製したアセチル化 β -シクロデキストリン（修飾化度：2.98）

Ac γ CD：調製例1-2で作製したアセチル化 γ -シクロデキストリン（修飾化度：2.97）

[0264]

[表1]

	粘着性組成物Pの組成(質量部)									
	(メタ)アクリル酸 エステル重合体(A)					修飾化 シクロデキストリン(B)		架橋剤(C)		シラン カップリング 剤(D)
	BA	AA	HEA	4HBA	重量平均 分子量	Acβ CD	Acγ CD	イソシアネート 系	エポキシ系	
実施例1-1	95	4	1	-	200万	-	18.0	0.27	0.02	0.10
実施例1-2	99	-	-	1	100万	-	9.0	0.35	-	0.10
実施例1-3	99	-	-	1	100万	-	4.5	0.35	-	-
実施例1-4	95	4	1	-	200万	15.7	-	0.27	0.02	0.10
比較例1-1	95	4	1	-	200万	-	-	0.27	0.02	0.10
比較例1-2	99	-	-	1	120万	-	-	-	-	0.10
比較例1-3	95	4	1	-	200万	-	18.0	-	-	0.10
比較例1-4	95	4	1	-	200万	-	54.0	-	-	0.10

[0265] [表2]

	ゲル 分率 (%)	粘着力(N/25mm)				ヘイズ 値 (%)	全光線 透過率 (%)	1000% モジュラス (N/mm ²)	高温耐久性の評価	
		対無アルカリ ガラス		対ソーダライム ガラス					PETフィルム	COPフィルム (低収縮性)
		23°C	0°C	23°C	50°C					
実施例1-1	65.9	10.8	12.0	10.3	10.4	0.8	91.8	0.399	◎	◎
実施例1-2	68.2	11.2	16.5	10.6	12.2	0.6	91.8	0.332	○	◎
実施例1-3	73.0	10.0	16.8	11.2	14.8	0.6	91.9	0.306	○	○
実施例1-4	77.4	9.3	11.8	10.3	8.6	1.1	91.8	0.729	◎	◎
比較例1-1	84.8	9.5	17.9	12.0	15.0	0.6	91.9	0.242	△	◎
比較例1-2	1.2	11.4	15.8	8.0	25.0	0.8	91.9	0.121	△	×
比較例1-3	0.7	10.7	10.9	12.5	9.3	1.0	91.8	0.097	×	×
比較例1-4	0.7	8.5	9.1	9.0	7.5	1.3	91.8	0.092	×	×

[0266] 表2から分かるように、実施例で製造した粘着シートは、比較例で製造した粘着シートと比較して、優れた高温耐久性を示した。また、実施例で製造した粘着シートは、良好な粘着力および良好な光学特性（ヘイズ値および全光線透過率）を示した。

[0267] <第二の実施形態に係る実施例>

[調製例2-1]

β-シクロデキストリン（ナカライテスク社製）0.5gおよび触媒としてのp-トルエンスルホン酸20mgを、溶媒としての酢酸イソプロペニル5mlに添加し、70°Cで2時間反応させた。反応溶液を減圧留去し、得られた固体を10質量%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、アセトンにより再結晶させて、白色固体のアセチル化β-シクロデキストリン0.8gを得た。

[0268] 得られたアセチル化β-シクロデキストリンの一部を重クロロホルムに溶

解し、 $^1\text{H-NMR}$ （日本電子社製，製品名「核磁気共鳴装置 JNM-LA400/WB」）で分析した。分析の結果、 $^1\text{H-NMR}$ チャートの5.1 ppm付近のグルコース環の一位の炭素についてのプロトン由来のピークと、2.1 ppm付近のアセチル基由来のピークとの積分比より、修飾化度は2.98と算出された。

[0269] [調製例2-2]

γ -シクロデキストリン（ナカライテスク社製）0.5 gおよび触媒としてのp-トルエンスルホン酸20 mgを、溶媒としての酢酸イソプロペニル5 mlに添加し、70°Cで2時間反応させた。反応溶液を減圧留去し、得られた固体を10質量%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、アセトンにより再結晶させて、白色固体のアセチル化 γ -シクロデキストリン0.8 gを得た。

[0270] 得られたアセチル化 γ -シクロデキストリンの一部を重クロロホルムに溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ （日本電子社製，製品名「核磁気共鳴装置 JNM-LA400/WB」）で分析した。分析の結果、 $^1\text{H-NMR}$ チャートの5.1 ppm付近のグルコース環の一位の炭素についてのプロトン由来のピークと、2.1 ppm付近のアセチル基由来のピークとの積分比より、修飾化度は2.97と算出された。

[0271] [実施例2-1]

1. (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の調製

アクリル酸2-エチルヘキシル98質量部、アクリル酸4-ヒドロキシブチル1.5質量部およびアクリル酸0.5質量部を溶液重合法により共重合させて、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を調製した。この(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の分子量を前述した方法で測定したところ、重量平均分子量(Mw)120万であった。

[0272] 2. 粘着性組成物の調製

上記工程1で得られた(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部(固形分換算値；以下同じ)と、可塑剤(B)としてのアセチルクエン

酸トリブチル（ATBC）10質量部と、架橋剤（C）としてのトリメチロールプロパン変性キシリレンジイソシアネート（綜研化学社製，製品名「TD-75」）0.75質量部と、シランカップリング剤（D）としての3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.25質量部とを混合し、十分に攪拌して、メチルエチルケトンで希釈することにより、粘着性組成物Pの塗布溶液を得た。

[0273] 3. 粘着シートの製造

上記工程2で得られた粘着性組成物Pの塗布溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面をシリコン系剥離剤で剥離処理した重剥離型剥離シート（リンテック社製，製品名「SP-PET752150」）の剥離処理面に、ナイフコーターで塗布したのち、90℃で1分間加熱処理して、厚さ25 μ mの粘着剤層を形成した。続いて、当該粘着剤層における重剥離型剥離シートとは反対側の面に、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面をシリコン系剥離剤で剥離処理した軽剥離型剥離シート（リンテック社製，製品名「SP-PET381130」）の剥離処理面を貼合した。これにより、重剥離型剥離シート／粘着剤層（厚さ：25 μ m）／軽剥離型剥離シートの構成からなる粘着シートを製造した。なお、上記粘着剤層の厚さは、第一の実施形態と同様に測定したものである。

[0274] [実施例2-2～2-3，比較例2-1～2-2]

（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）の組成、可塑剤（B）の種類および架橋剤（C）の含有量を表3に示すように変更する以外、実施例2-1と同様にして粘着シートを製造した。

[0275] [試験例2-1]（ゲル分率の測定）

試験例1-1と同様に、実施例および比較例に係る粘着剤のゲル分率（％）を算出した。その結果を表4に示す。

[0276] [試験例2-2]（粘着力の測定）

試験例1-2における対無アルカリガラス板の粘着力（測定温度：23℃）の測定方法と同様にして、実施例および比較例で得られた粘着シートの無

アルカリガラス板に対する粘着力（N／25mm）を測定した。その結果を表4に示す。

[0277] 〔試験例2-3〕（貯蔵弾性率G'の測定）

実施例および比較例で作製した粘着シートの粘着剤層を複数層積層し、厚さ3mmの積層体とした。得られた粘着剤層の積層体から、直径8mmの円柱体（高さ3mm）を打ち抜き、これをサンプルとした。

[0278] 上記サンプルについて、JIS K7244-1に準拠し、粘弾性測定装置（Anton Paar社製、製品名「MCR302」）を用いてねじりせん断法により、以下の条件で貯蔵弾性率G'を測定し、-25℃、0℃、23℃および40℃における貯蔵弾性率G'（MPa）をそれぞれ取得した。結果を表4に示す。

測定周波数：1Hz

測定温度：-25℃～150℃

[0279] 〔試験例2-4〕（ヘイズ値の測定）

実施例および比較例で得られた粘着シートから軽剥離型剥離シートを剥離し、露出した粘着剤層を、ソーダライムガラス板（日本板硝子社製、製品名「ソーダライムガラス」、厚さ：1.1mm）の片面に貼付し、重剥離型剥離シート／粘着剤層／ソーダライムガラス板という層構成の積層体を得た。さらに、当該積層体から重剥離型剥離シートを剥離することで、粘着剤層とソーダライムガラス板とからなる測定サンプルを得た。

[0280] 当該測定サンプルについて、ヘイズメーター（日本電色工業社製、製品名「NDH5000」）を用いてヘイズ値（%）を測定した。その結果を、通常時のヘイズ値として表4示す。

[0281] また、上記と同様に得た、重剥離型剥離シート／粘着剤層／ソーダライムガラス板という層構成の積層体を、-20℃の環境下に72時間静置した。続いて、当該積層体を23℃の環境下に2時間静置した後、重剥離型剥離シートを剥離し、粘着剤層とソーダライムガラス板とからなる測定サンプルを得た。当該測定サンプルについても、上記と同様にヘイズ値（%）を測定し

た。その結果を、 -20°C 、72 h後のヘイズ値として表4示す。

[0282] さらに、以上の通り得られた、通常時のヘイズ値から、 -20°C 、72 h後のヘイズ値を減じた値の絶対値を、 Δ ヘイズ（ポイント）として表4に示す。

[0283] [試験例2-5]（全光線透過率の測定）

試験例1-3と同様に、実施例および比較例に係る粘着シートの粘着剤層について、全光線透過率（%）を測定した。その結果を表4に示す。

[0284] [試験例2-6]（耐久性の評価）

実施例および比較例で作製した粘着シートの粘着剤層の一方の面をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ： $50\mu\text{m}$ ）の片面に貼合し、さらに他方の面をポリイミドフィルム（厚さ： $50\mu\text{m}$ ）の片面に貼合した。このようにして得たPETフィルム／粘着剤層／ポリイミドフィルムからなる積層体を、 $150\text{mm}\times 50\text{mm}$ に裁断し、これを試験片とした。

[0285] 得られた試験片の両端部を、図6に示すように、恒温恒湿槽付き屈曲試験（ユアサシステム機器社製，製品名「CL09-typeD01-FSC90」）の2つの保持プレートに固定した。そして、 -30°C 、 23°C 、及び 80°C の各温度環境下、屈曲径（直径） $3\text{mm}\phi$ 、ストローク 80mm 、屈曲速度 60rpm にて、試験片を20万回屈曲させた。

[0286] 上記の屈曲試験を行った後、試験片の屈曲部における外観の変化を、目視により確認した。結果を表4に示す。

◎：外観の変化が生じなかった。

○：浮き、剥がれおよび気泡の発生は無かったものの、屈曲痕が残った。

△：浮きおよび剥がれの発生は無かったものの、気泡の発生が生じた。

×：浮きおよび剥がれの発生が生じた。

[0287] なお、表3に記載の略号等の詳細は以下の通りである。

[（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）]

2EHA：アクリル酸2-エチルヘキシル

4HBA：アクリル酸4-ヒドロキシブチル

AA : アクリル酸

[可塑剤 (B)]

ATBC : アセチルクエン酸トリブチル

AcβCD : 調製例1で作製したアセチル化β-シクロデキストリン (修飾化度 : 2.98)

AcγCD : 調製例2で作製したアセチル化γ-シクロデキストリン (修飾化度 : 2.97)

[0288] [表3]

	粘着性組成物Pの組成(質量部)								
	(メ)アクリル酸 エステル重合体(A)				可塑剤(B)			架橋 剤 (C)	シラン カップリング 剤(D)
	2EHA	4HBA	AA	重量平均 分子量	ATBC	AcβCD	AcγCD		
実施例2-1	98	1.5	0.5	120万	10	-	-	0.75	0.25
実施例2-2	98	1.5	0.5	120万	-	-	10	0.75	0.25
実施例2-3	98	1.5	0.5	120万	-	10	-	0.75	0.25
比較例2-1	98	2	-	120万	-	-	-	0.75	0.25
比較例2-2	98	1.5	0.5	120万	-	-	-	0.30	0.25

[0289] [表4]

	ゲル 分率 (%)	粘着力 (N/ 25mm)	貯蔵弾性率G'(Pa)				ヘイズ値(%)		Δヘイズ (ポイント)	全光線 透過率 (%)	耐久性 の評価		
			-25℃	0℃	23℃	40℃	通常 時	-20℃ .72h 後			-30 ℃	23 ℃	80 ℃
実施例2-1	82.2	0.8	73200	38500	27800	24200	1.8	2.0	-0.2	91.3	○	○	○
実施例2-2	66.3	4.5	82600	50300	32500	25400	3.2	2.9	0.3	91.9	◎	◎	◎
実施例2-3	73.2	4.1	118000	55100	34800	26800	5.6	5.6	0.0	91.9	○	○	◎
比較例2-1	83.4	0.8	65700	32000	21400	17300	1.1	1	0.1	91.4	△	△	○
比較例2-2	68.2	2.2	57900	27400	17700	13900	2.9	2.8	0.1	91.3	×	△	△

[0290] 表4から分かるように、実施例で製造した粘着シートは、比較例で製造した粘着シートと比較して、低温(-30℃)および常温(23℃)における耐久性に優れたものであった。また、実施例で製造した粘着シートは、高温(80℃)においても比較的良好な耐久性を示した。さらに、実施例で製造した粘着シートは、良好な光学特性(ヘイズ値および全光線透過率)を示した。

[0291] <第三の実施形態に係る実施例>

[調製例3-1]

調製例 2-1 と同様に、アセチル化 β -シクロデキストリンを調製した。また、調製例 2-1 と同様に $^1\text{H-NMR}$ 分析を行い、調製例 2-1 と同様に、修飾化度 2.98 であることを確認した。さらに、上記分析から推定された化学構造から、得られたアセチル化 β -シクロデキストリンの分子量は 2016 であることがわかった。

[0292] [調製例 3-2]

調製例 2-2 と同様に、アセチル化 β -シクロデキストリンを調製した。また、調製例 2-2 と同様に $^1\text{H-NMR}$ 分析を行い、調製例 2-2 と同様に、修飾化度 2.97 であることを確認した。さらに、上記分析から推定された化学構造から、得られたアセチル化 β -シクロデキストリンの分子量は 2305 であることがわかった。

[0293] [実施例 3-1]

実施例 2-1 と同様に調製した(メタ)アクリル酸エステル重合体(A) 100質量部(固形分換算値;以下同じ)と、可塑剤(B)としてのアセチルクエン酸トリブチル(ATBC) 10質量部と、架橋剤(C)としてのトリメチロールプロパン変性キシリレンジイソシアネート(綜研化学社製、製品名「TD-75」) 0.75質量部と、シランカップリング剤(D)としての3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.25質量部とを混合し、十分に攪拌して、メチルエチルケトンで希釈することにより、粘着性組成物Pの塗布溶液を得た。当該塗布溶液を使用して、実施例 2-1 と同様に粘着シートを製造した。

[0294] [実施例 3-2~3-5, 比較例 3-1~3-2]

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の組成、可塑剤(B)の種類および含有量、架橋剤(C)の含有量ならびにシランカップリング剤(D)の含有量を表5に示すように変更する以外、実施例 3-1 と同様に粘着シートを製造した。

[0295] [試験例 3-1] (ゲル分率の測定)

試験例 1-1 と同様に、実施例および比較例に係る粘着剤のゲル分率(%)

を算出した。その結果を表6に示す。

[0296]〔試験例3-2〕（粘着力の測定）

試験例1-2における対無アルカリガラス板の粘着力（測定温度：23℃）の測定方法と同様にして、実施例および比較例で得られた粘着シートの無アルカリガラス板に対する粘着力（N/25mm）を測定した。その結果を表6に示す。

[0297]〔試験例3-3〕（貯蔵弾性率G'の測定）

試験例2-3と同様に、実施例および比較例で作製した粘着シートの粘着剤層に係る貯蔵弾性率G'（MPa）を取得した。但し、本試験例では、-20℃および23℃における貯蔵弾性率G'（MPa）をそれぞれ取得した。結果を表6に示す。

[0298]〔試験例3-4〕（モジュラス、破断応力および破断伸度の測定）

実施例および比較例で作製した粘着シートの粘着剤層を複数層積層し、合計厚さ600μmとした後、10mm幅×70mm長のサンプルを切り出した。サンプル測定部位が10mm幅×20mm長（伸長方向）になるように上記サンプルを引張試験機（オリエンテック社製、製品名「テンシロン」）にセットし、23℃、50%RHの環境下で当該引張試験機を用いて引張速度200mm/分で伸長させた。それにより得られた応力-歪曲線（SSカーブ）から、伸び率が100%、500%および1000%となる応力値（N/mm²）をそれぞれ算出（測定）した。これらの結果を、それぞれ100%、500%および1000%のモジュラスとして表6に示す。

[0299] また、上記の引張試験において、サンプルを破断するまで伸長させたときのサンプルの伸び率を破断伸度（%）として測定するとともに、破断時の応力値を破断応力（N/mm²）として測定した。これらの結果も表6に示す。

[0300]〔試験例3-5〕（ヘイズ値の測定）

試験例2-4と同様に、実施例および比較例で得られた粘着シートについて、通常時のヘイズ値（%）を測定した。結果を表6に示す。

[0301] また、試験例2-4と同様に得た、重剥離型剥離シート/粘着剤層/ソー

ダライムガラス板という層構成の積層体を、 -20°C の環境下に72時間静置した。続いて、当該積層体を 23°C の環境下に2時間静置した後、重剥離型剥離シートを剥離し、粘着剤層とソーダライムガラス板とからなる測定サンプルを得た。当該測定サンプルについても、試験例2-4と同様にヘイズ値(%)を測定した。その結果を、 -20°C 、72h後のヘイズ値として表6示す。

[0302] さらに、以上の通り得られた、通常時のヘイズ値から、 -20°C 、72h後のヘイズ値を減じた値の絶対値を、 Δ ヘイズ(ポイント)として表6に示す。

[0303] [試験例3-6] (全光線透過率の測定)

試験例1-3と同様に、実施例および比較例に係る粘着シートの粘着剤層について、全光線透過率(%)を測定した。その結果を表6に示す。

[0304] [試験例3-7] (耐久性の評価)

試験例2-6と同様に、実施例および比較例に係る粘着シートについて、耐久性の評価を行った。結果を表6に示す。

[0305] なお、表5に記載の略号等の詳細は以下の通りである。

[(メタ) アクリル酸エステル重合体 (A)]

2EHA : アクリル酸2-エチルヘキシル

BA : アクリル酸n-ブチル

4HBA : アクリル酸4-ヒドロキシブチル

AA : アクリル酸

[可塑剤 (B)]

ATBC : アセチルクエン酸トリブチル (分子量 : 412)

Ac β CD : 調製例1で作製したアセチル化 β -シクロデキストリン (修飾化度 : 2.98, 分子量 : 2016)

Ac γ CD : 調製例2で作製したアセチル化 γ -シクロデキストリン (修飾化度 : 2.97, 分子量 : 2305)

[0306]

[表5]

	粘着性組成物Pの組成(質量部)										
	(メ)アクリル酸 エステル重合体(A)					可塑剤(B)				架橋 剤 (C)	シラン カップリング 剤(D)
	2EHA	BA	4HBA	AA	重量平均 分子量	ATBC	Acβ CD	Acγ CD	分子量		
実施例3-1	98	-	1.5	0.5	120万	-	-	10	2305	0.75	0.25
実施例3-2	98	-	1.5	0.5	120万	-	10	-	2016	0.75	0.25
実施例3-3	48	50	1	1	90万	-	-	10	2305	0.50	-
実施例3-4	48	50	1	1	90万	-	-	2.5	2305	0.50	-
実施例3-5	98	-	1.5	0.5	120万	-	-	2.5	2305	0.75	0.25
比較例3-1	98	-	1.5	0.5	120万	-	-	-	-	0.75	0.25
比較例3-2	98	-	1.5	0.5	120万	10	-	-	412	0.75	0.25

[0307] [表6]

	ゲル 分率 (%)	粘着力 (N/ 25mm)	貯蔵弾性率 G'(MPa)		モジュラス(N/mm ²)			破断 応力 (N/ mm ²)	破断 伸度 (%)	ヘイズ値(%)		全光線 透過率 (%)	耐久性 の評価		
			-20°C	23°C	100%	500%	1000%			通常 時	-40°C 、72h 後		-30 °C	23 °C	80 °C
実施例3-1	66	4.7	0.12	0.05	0.013	0.033	0.246	0.390	1406	3.2	3.1	91.9	◎	◎	○
実施例3-2	73	3.9	0.13	0.05	0.020	0.063	0.477	0.502	1074	5.6	5.4	91.9	○	○	○
実施例3-3	82	2.9	0.10	0.05	0.044	0.118	破断	0.360	857	3.0	2.9	91.2	◎	◎	○
実施例3-4	87	2.2	0.09	0.04	0.040	0.201	破断	0.664	893	3.1	2.9	91.8	◎	◎	◎
実施例3-5	86	2.6	0.12	0.04	0.016	0.063	破断	0.238	886	1.1	1.3	91.9	○	○	◎
比較例3-1	90	1.9	0.09	0.04	0.049	0.177	破断	0.190	615	2.9	3.0	91.3	△	△	○
比較例3-2	82	0.4	0.09	0.04	0.021	破断	破断	0.118	482	1.8	2.0	91.3	○	△	△

[0308] 表6から分かるように、実施例で製造した粘着シートは、比較例で製造した粘着シートと比較して、低温（-30°C）、常温（23°C）および高温（80°C）のいずれの環境下においても耐久性に優れたものであった。また、実施例で製造した粘着シートは、良好な光学特性（ヘイズ値および全光線透過率）を示した。

産業上の利用可能性

[0309] 本発明の第一の実施形態に係る粘着シートは、例えば、表示体における偏光板と位相差板、または位相差板と位相差板との貼合に好適に用いられる。

[0310] また、本発明の第二および第三の実施形態に係る粘着シートは、繰り返し屈曲デバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するのに好適である。

符号の説明

[0311] 1…粘着シート

11…粘着剤層

- 1 2 a, 1 2 b…剥離シート
- 2…粘着剤層付き光学フィルム
 - 2 1…光学フィルム
- 3…光学積層体
 - 2 1…第1の光学フィルム
 - 3 1…第2の光学フィルム
- 4…繰り返し屈曲積層部材
 - 4 1…第1の屈曲性部材
 - 4 2…第2の屈曲性部材
- 5…繰り返し屈曲デバイス
 - 5 1…カバーフィルム
 - 5 2…第1の粘着剤層
 - 5 3…偏光フィルム
 - 5 4…第2の粘着剤層
 - 5 5…タッチセンサーフィルム
 - 5 6…第3の粘着剤層
 - 5 7…有機EL素子
 - 5 8…第4の粘着剤層
 - 5 9…TFT基板
- S…試験片
- P…保持プレート

請求の範囲

- [請求項1] 光学用途に用いられる粘着剤であって、
前記粘着剤が、2.5超、3.0以下の修飾化度を有する修飾化シクロデキストリンを含有し、
前記粘着剤のゲル分率が、1.0%以上である
ことを特徴とする粘着剤。
- [請求項2] 前記修飾化シクロデキストリンが、修飾化 β -シクロデキストリン
および修飾化 γ -シクロデキストリンの少なくとも一種であることを
特徴とする請求項1に記載の粘着剤。
- [請求項3] 前記修飾化シクロデキストリンが、アシル基で修飾されたシクロデ
キストリンであることを特徴とする請求項1または2に記載の粘着剤
。
- [請求項4] 前記粘着剤が、(メタ)アクリル酸エステル重合体が架橋剤により
架橋されてなる架橋物を含有することを特徴とする請求項1～3のい
ずれか一項に記載の粘着剤。
- [請求項5] 粘着剤層を有する粘着シートであって、
前記粘着剤層が、請求項1～4のいずれか一項に記載の粘着剤から
なる
ことを特徴とする粘着シート。
- [請求項6] 23℃にて引張試験を行ったときの1000%モジュラスが、0.
15 N/mm²以上、1.00 N/mm²以下であることを特徴とす
る請求項5に記載の粘着シート。
- [請求項7] 23℃におけるソーダライムガラスに対する粘着力が、1 N/25
mm以上、60 N/25 mm以下であることを特徴とする請求項5ま
たは6に記載の粘着シート。
- [請求項8] 光学フィルムと、
前記光学フィルムの少なくとも片面に積層された、請求項5～7の
いずれか一項に記載の粘着シートの粘着剤層と

を備えたことを特徴とする粘着剤層付き光学フィルム。

[請求項9]

第1の光学フィルムと、

第2の光学フィルムと、

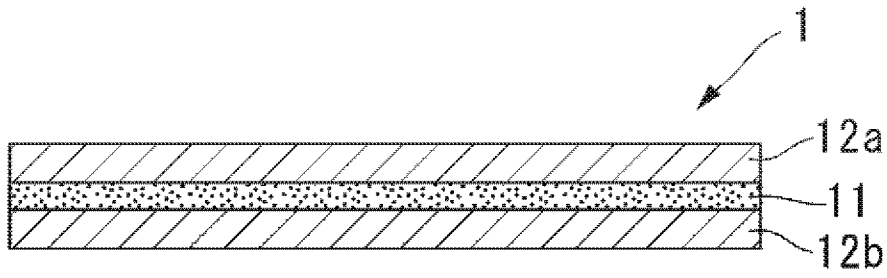
前記第1の光学フィルムおよび前記第2の光学フィルムを互いに貼合する粘着剤層と

を備えた光学積層体であって、

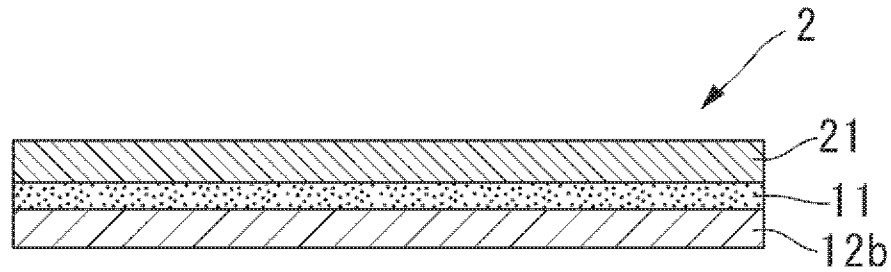
前記粘着剤層が、請求項5～7のいずれか一項に記載の粘着シートの粘着剤層である

ことを特徴とする光学積層体。

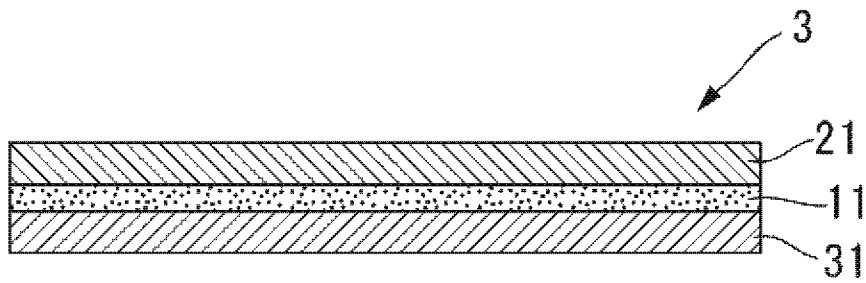
[図1]



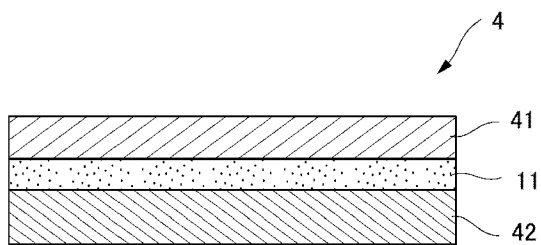
[図2]



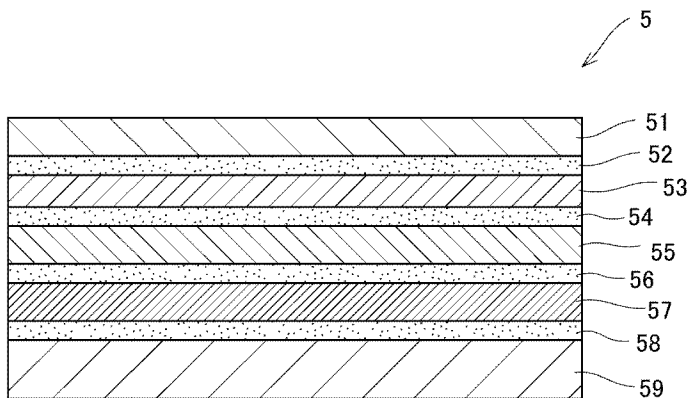
[図3]



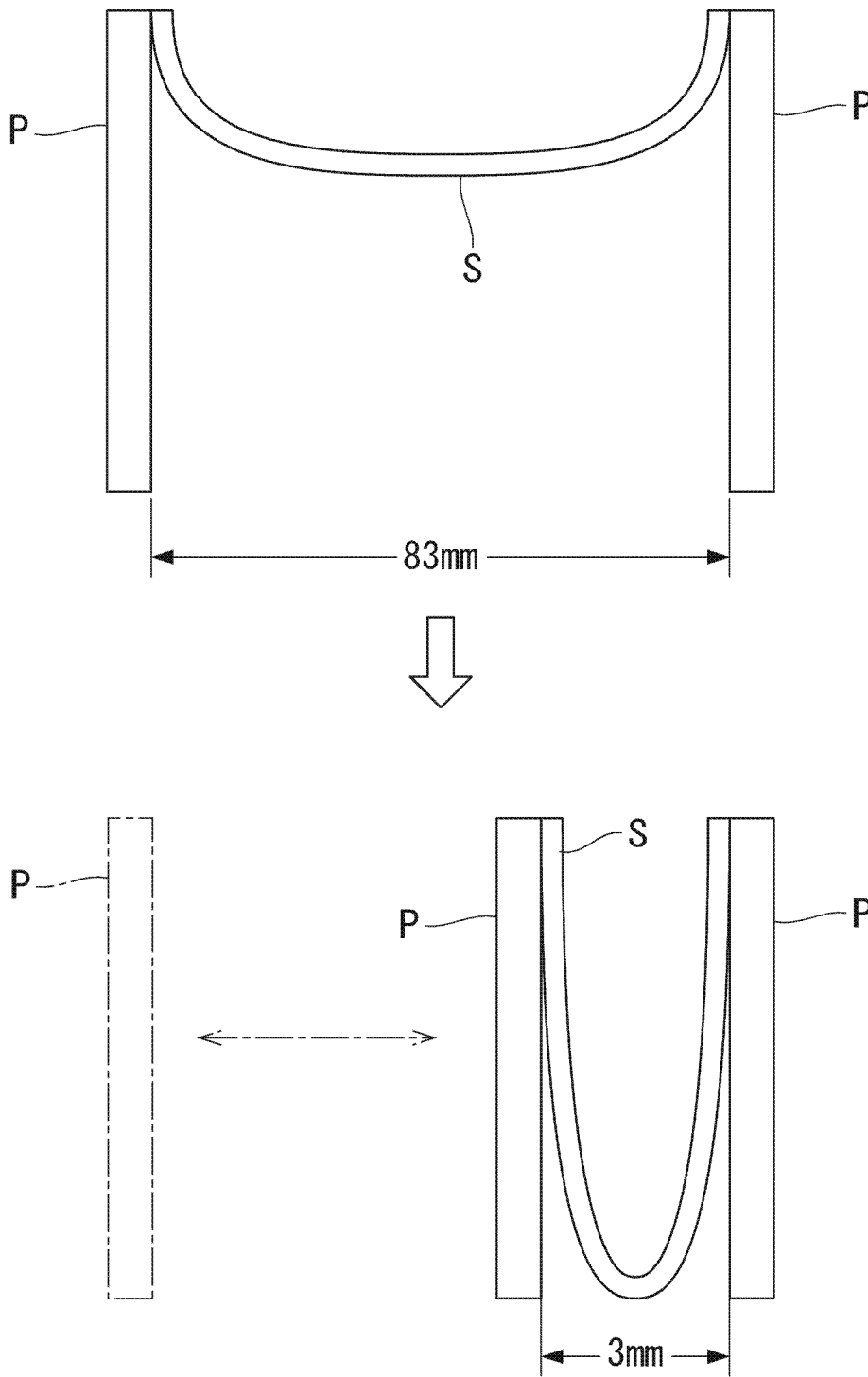
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 133/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 201/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/38</i> (2018.01)i FI: C09J201/00; C09J11/06; C09J133/04; C09J7/38; B32B27/00 M		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B27/00; C09J11/06; C09J133/04; C09J201/00; C09J7/38		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/151224 A1 (LINTEC CORP.) 08 October 2015 (2015-10-08) entire text	1-9
A	JP 9-511782 A (WACKER CHEMIE GMBH) 25 November 1997 (1997-11-25) entire text	1-9
A	JP 2013-50583 A (FUJIFILM CORP.) 14 March 2013 (2013-03-14) entire text	1-9
A	JP 2016-98323 A (DIC CORP.) 30 May 2016 (2016-05-30) entire text	1-9
A	JP 2007-224133 A (LINTEC CORP.) 06 September 2007 (2007-09-06) entire text	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 March 2022		Date of mailing of the international search report 05 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/002982

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/151224	A1	08 October 2015	(Family: none)	
JP	9-511782	A	25 November 1997	US 5777003	A
				entire text	
				WO 1996/015187	A1
				EP 791033	A1
				DE 4440236	A1
				NO 972148	L
				ES 2119496	T3
				FI 971983	A
				AT 167889	T
				CA 2203408	A1
				KR 10-1997-0707223	A
				CN 1162969	A
JP	2013-50583	A	14 March 2013	US 2013/0050825	A1
				entire text	
JP	2016-98323	A	30 May 2016	(Family: none)	
JP	2007-224133	A	06 September 2007	US 8809454	B2
				entire text	
				WO 2007/097365	A1
				EP 1995290	A1
				CN 101405361	A
				PL 1995290	T3
				TW 201418398	A
				TW 200734427	A
				KR 10-2008-0100825	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 133/04(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i FI: C09J201/00; C09J11/06; C09J133/04; C09J7/38; B32B27/00 M		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/00; C09J11/06; C09J133/04; C09J201/00; C09J7/38 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/151224 A1 (リンテック株式会社) 08.10.2015 (2015 - 10 - 08) 全文	1-9
A	JP 9-511782 A (ワッカー・ケミー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ ハフツング) 25.11.1997 (1997 - 11 - 25) 全文	1-9
A	JP 2013-50583 A (富士フイルム株式会社) 14.03.2013 (2013 - 03 - 14) 全文	1-9
A	JP 2016-98323 A (DIC株式会社) 30.05.2016 (2016 - 05 - 30) 全文	1-9
A	JP 2007-224133 A (リンテック株式会社) 06.09.2007 (2007 - 09 - 06) 全文	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 29.03.2022	国際調査報告の発送日 05.04.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 山本 悦司 4Z 1200 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/002982

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/151224	A1	08.10.2015	(ファミリーなし)			
JP	9-511782	A	25.11.1997	US	5777003	A	
				全文			
				WO	1996/015187	A1	
				EP	791033	A1	
				DE	4440236	A1	
				NO	972148	L	
				ES	2119496	T3	
				FI	971983	A	
				AT	167889	T	
				CA	2203408	A1	
				KR	10-1997-0707223	A	
				CN	1162969	A	
JP	2013-50583	A	14.03.2013	US	2013/0050825	A1	
				全文			
JP	2016-98323	A	30.05.2016	(ファミリーなし)			
JP	2007-224133	A	06.09.2007	US	8809454	B2	
				全文			
				WO	2007/097365	A1	
				EP	1995290	A1	
				CN	101405361	A	
				PL	1995290	T3	
				TW	201418398	A	
				TW	200734427	A	
				KR	10-2008-0100825	A	